



UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
NANOMAT



**Antero Ricardo Santos Neto**

**FOTOANODOS HETEROESTRUTURADOS DE  $\text{BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$  OBTIDOS A PARTIR  
DA REAÇÃO DE ESTADO SÓLIDO ENTRE O  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  E  $\text{V}_2\text{O}_5$  PARA USO EM  
CÉLULAS FOTOELETROQUÍMICAS DE CLIVAGEM DA ÁGUA**

**Teófilo Otoni / MG**

**Julho / 2021**





UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
NANOMAT



**Antero Ricardo Santos Neto**

**FOTOANODOS HETEROESTRUTURADOS DE  $\text{BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$  OBTIDOS A PARTIR  
DA REAÇÃO DE ESTADO SÓLIDO ENTRE O  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  E  $\text{V}_2\text{O}_5$  PARA USO EM  
CÉLULAS FOTOELETROQUÍMICAS DE CLIVAGEM DA ÁGUA**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química pela Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM), como requisito para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Márcio César Pereira

**Teófilo Otoni / MG**

**Julho / 2021**

Catálogo na fonte - Sisbi/UFVJM

S237f Santos Neto, Antero Ricardo  
2021 Fotoanodos heteroestruturados de BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtidos a partir da reação de estado sólido entre o Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para uso em células foto eletroquímicas de clivagem da água [manuscrito] / Antero Ricardo Santos Neto. -- Teófilo Otoni, 2021.  
81 p. : il.

Orientador: Prof. Márcio César Pereira.

Dissertação (Mestrado em Química) -- Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Programa de Pós-Graduação em Química, Teófilo Otoni, 2021.

1. Células fotoeletroquímicas. 2. Conversão de energia. 3. Vanadato de bismuto. 4. Water splitting. 5. Heterojunção. I. Pereira, Márcio César. II. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri. III. Título.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI

ANTERO RICARDO SANTOS NETO

FOTOANODOS HETEROESTRUTURADOS DE  $\text{BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$  OBTIDOS A PARTIR DA REAÇÃO DE ESTADO SÓLIDO ENTRE O  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  E  $\text{V}_2\text{O}_5$  PARA USO EM CÉLULAS FOTOELETROQUÍMICAS DE CLIVAGEM DA ÁGUA

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, **nível de Mestrado**, como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Química**.

Orientador: Prof. Dr. Márcio César Perreira

Data de aprovação 30/07/2021.

Prof. Dr. Márcio César Pereira - (UFVJM)

Prof. Dr. Jean Agustin Velásquez Piñas - (UNSCH-Peru)

Prof. Dr. Pedro Emílio Amador Salomão - (UNIPAC-TO)



Documento assinado eletronicamente por **Pedro Emílio Amador Salomão, Usuário Externo**, em 30/07/2021, às 15:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Márcio César Pereira, Docente**, em 30/07/2021, às 15:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **JEAN AGUSTIN VELASQUEZ PINAS, Usuário Externo**, em 30/07/2021, às 15:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

A autenticidade deste documento pode ser conferida no site  
[https://sei.ufvjm.edu.br/sei/controlador\\_externo.php?](https://sei.ufvjm.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0)



[acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufvjm.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0421846** e o código CRC **8D7D4715**.



## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, autor da vida e que me ouviu nos momentos mais difíceis.

A meus pais, pelo amor, compreensão, conselhos e pelas condições proporcionadas para que pudesse concluir mais esta etapa.

À minha esposa Camila e ao meu filho Antônio, por estarem comigo nos momentos mais turbulentos; dando apoio moral e compreendendo minha ausência para que finalizasse minha pesquisa.

Aos irmãos e familiares em geral, que sempre nos depositaram confiança e fizeram orações.

Ao orientador Márcio César Pereira pelo conhecimento técnico, pela aprendizagem e por não medir esforços para me auxiliar. Gratidão!

Ao grupo de pesquisa NaNoMat-UFVJM, pelo apoio material e moral que garantiram a conclusão da pesquisa, em especial à Mariandry, Izabela e Tatiana.

Ao técnico dos laboratórios Everton, pelo apoio moral e sempre disposto a ajudar.

À Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

À UFVJM e ao Programa de Pós Graduação em Química pela oportunidade de estudo.

A todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.

Meus sinceros agradecimentos!





## RESUMO

A geração de combustíveis por intermédio da luz solar tem sido um dos principais desafios da sociedade moderna. A quantidade média de energia solar que incide apenas na superfície dos desertos da Terra é de aproximadamente 7,7 mil TW, assim, trata-se de um recurso alta incidência, inesgotável e, por ser de origem natural, oferece impactos mínimos ao meio ambiente. A tecnologia que governa a conversão da energia solar é a fotovoltaica e, na atualidade, ganha destaque a utilização de dispositivos específicos, como as células fotoeletroquímicas ou PEC (*Photoelectrochemical cell*); sobretudo por questões econômicas, uma vez que seu funcionamento baseia na coleta de luz solar por intermédio de um semicondutor que será capaz de realizar a clivagem da água. Nesse sentido, o trabalho tem como objetivo a produção de fotoanodos eficientes à base de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$  (tendo como precursores o  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) por meio da técnica *drop coating*, puros e heterojunções, para a reação de oxidação da água. As propriedades morfológicas foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), espectroscopia Raman, difratometria de raios-X (DRX) e reflectância difusa (DRS) acoplado ao espectrofotômetro UV-vis. Já os desempenhos fotoeletroquímicos foram avaliados por meio das técnicas como: voltametria cíclica e linear, cronoamperometria, medidas de potencial de circuito aberto (OCP), impedância potenciostática e teste de estabilidade. Foi avaliado a produção de densidade de corrente em uma célula fotoeletroquímica de um compartimento em três eletrólitos distintos  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaHCO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , ambos a 1M. No escuro, o fotoanodo formado pela sobreposição da camada de  $\text{V}_2\text{O}_5$  sobre a camada de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (1- $\text{Bi}_2\text{O}_3$ /2- $\text{V}_2\text{O}_5$ ) produziu densidades de correntes de 0,74; 2,10 e 0,81  $\text{mA cm}^{-2}$  em 1,23 V vs. RHE no sulfato, carbonato e sulfito, respectivamente. Sob iluminação, as densidades de correntes aumentam significativamente para 6,81; 19,00 e 21,42  $\text{mA cm}^{-2}$  em 1,23 V vs. RHE. Dentre todos os materiais estudados, essa heterojunção (1- $\text{Bi}_2\text{O}_3$ /2- $\text{V}_2\text{O}_5$ ) foi a que apresentou a maior atividade fotoeletroquímica, sobretudo pela formação do novo composto, o  $\text{BiVO}_4$ . Os padrões DRX e espectros Raman mostraram a formação das fases monoclinicas para o  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $\text{BiVO}_4$  e ortorrômbica para o  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Pelo refinamento de *Rietveld* obteve coeficiente de correlação igual a 1,83. As imagens MEV comprovadas pelo EDS mostraram que as heterojunções foram sintetizadas com sucesso e pela espectroscopia UV-vis. obteve-se *band gap* de 2,38 e 2,29 eV para o  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$ , nesta ordem. O composto  $\text{BiVO}_4$  obtido por heterojunção mostrou-se bastante fotoativo e apresentou máximo HC-STH % (*half-cell solar-to-hydrogen conversion efficiency*) de 0,89% a 0,37 V vs. RHE. O 1- $\text{Bi}_2\text{O}_3$ /2- $\text{V}_2\text{O}_5$  apontou pelo teste de estabilidade em 7200s que a amostra se estabiliza com densidade de corrente de 2,0 e 21,4  $\text{mA cm}^{-2}$  no sulfato e sulfito, nesta ordem. Os resultados mostraram que a heterojunção melhorou a separação e transporte de cargas, amenizando as recombinações dos pares elétrons/buracos fotogerados. Finalmente, este conceito simples de PEC é uma abordagem promissora e de baixo custo para promover a oxidação da água por meio da luz solar.

**Palavras-chaves:** Células fotoeletroquímicas, conversão de energia, vanadato de bismuto, *water splitting*, heterojunção.



## ABSTRACT

The generation of fuels through sunlight has been one of the main challenges of modern society. The average amount of solar energy that focuses only on the surface of the Earth's deserts is approximately 7,7 thousand TW, so it is a high-incidence, inexhaustible resource and, as it is of natural origin, it has impacts on the environment. The technology that governs the conversion of solar energy is photovoltaic and, currently, the use of specific devices, such as photoelectrochemical cells or PEC (*photoelectrochemical cell*), is highlighted; especially for promotion, since its operation is based on the collection of sunlight through a semiconductor that will be able to cleave the water. In this sense, the work aims to produce efficient photoanodes based on BiVO<sub>4</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (having Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as precursors) through the *drop coating* technique, pure and heterojunctions, for the water oxidation reaction. The morphological properties were evaluated by scanning electron microscopy (SEM), X-ray dispersive energy spectroscopy (EDS), Raman spectroscopy, X-ray diffraction (XRD) and diffuse reflectance (DRS) coupled to a UV-*vis.* spectrophotometer. The photoelectrochemical performance was evaluated using techniques such as: cyclic and linear voltammetry, chronoamperometry, measurements of open circuit potential (OCP), potentiostatic impedance and stability test. The production of current density in a photoelectrochemical cell of a district was evaluated in three different electrolytes Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaHCO<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, both at 1M. In the dark, the photoanode formed by superimposing the V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> layer over a Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer (1-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/2-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) produced current densities of 0,74; 2,10 and 0,81 mA cm<sup>-2</sup> at 1,23 V *vs.* RHE in the sulphate, carbonate and sulphite, respectively. Under illumination, as current densities increase full to 6,81; 19,00 and 21,42 mA cm<sup>-2</sup> at 1,23 V *vs.* RHE. Among all the materials studied, this heterojunction (1-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/2-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) showed the highest photoelectrochemical activity, mainly due to the formation of the new composite, BiVO<sub>4</sub>. The XRD patterns and Raman spectra determine the formation of monoclinic phases for Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and BiVO<sub>4</sub> and orthorhombic phases for V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. By *Rietveld* refinement, he obtained a correlation coefficient equal to 1,83. SEM images confirmed by EDS showed that heterojunctions were successfully synthesized and by UV-*vis.* spectroscopy *band gap* of 2,38 and 2,29 eV were obtained for BiVO<sub>4</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, in that order. The BiVO<sub>4</sub> composite obtained by heterojunction was very photoactive and presented maximum HC-STH % (*half-cell solar-to-hydrogen conversion efficiency*) of 0,89% at 0,37 V *vs.* RHE. The 1-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/2-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> showed by the stability test at 7200s that the sample stabilizes with current density of 2,0 and 21,4 mA cm<sup>-2</sup> in the sulfate and sulfite, in that order. The results showed that the heterojunction improved the separation and transport of charges, smoothing the recombinations of the photogenerated electron/hole pairs. Finally, this simple PEC concept is a promising and cost-effective approach to promoting water oxidation through sunlight.

**Keywords:** Photoelectrochemical cells, energy conversion, bismuth vanadate, *water splitting*, heterojunction.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Representação esquemática de um semiconductor .....	24
Figura 2: Posições das bandas (BV e BC), energia de <i>band gap</i> para semicondutores do tipo- <i>n</i> mais utilizados .....	28
Figura 3: Síntese do nanomaterial puro .....	31
Figura 4: Síntese dos fotoanodos .....	32
Figura 5: Fotoanodos puros (A e B) e heterojunções (C, D e E) em substratos FTO .....	33
Figura 6: Configuração da célula fotoeletroquímica utilizada nos experimentos em arranjo de único compartimento (CE <sup>1</sup> ; WE <sup>2</sup> ; RE <sup>3</sup> ).....	38
Figura 7: Padrão de DRX dos filmes puros (A e B) e heterojunções (C, D e E) .....	43
Figura 8: Padrão de DRX dos filmes com identificação das fases formadas .....	44
Figura 9: Refinamento de <i>Rietveld</i> dos padrões DRX para heterojunções.....	45
Figura 10: Estruturas cristalinas 3D da fase monoclinica para o BiVO <sub>4</sub> (A) e ortorrômbica para o V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (B) formadas pelo DRX .....	47
Figura 11: Espectro Raman dos filmes puros (A e B) e heterojunções (C e D).....	48
Figura 12: Imagens de MEV dos filmes puros (A e B) e heterojunções (C, D e E) após calcinação a 500 °C.....	50
Figura 13: Mapeamentos elementares EDS (1, 2 e 3) e mapeamentos EDS para heterojunções (C, D e E).....	51
Figura 14: Espectros EDS para heterojunções 1-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /2-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (1) e Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (2).....	52
Figura 15: Espectros UV- <i>vis.</i> dos filmes puros e heterojunções .....	53
Figura 16: Wood-Tauc dos filmes puros e heterojunções .....	54
Figura 17: Voltametria cíclica com densidade de corrente <i>vs.</i> RHE em solução 1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /pH=7,36 (A= <i>dark</i> ; B= luz <i>backside</i> ) .....	55
Figura 18: Voltametria cíclica com densidade de corrente <i>vs.</i> RHE em solução 1M NaHCO <sub>3</sub> /pH=8,06 (A= <i>dark</i> ; B= luz <i>backside</i> ) .....	55
Figura 19: Voltametria cíclica com densidade de corrente <i>vs.</i> RHE em solução 1M Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> /pH=9,56 (A= <i>dark</i> ; B= luz <i>backside</i> ) .....	56
Figura 20: Voltametria linear com densidade de corrente <i>vs.</i> RHE em solução 1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /pH=7,36 (A= Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; B= BiVO <sub>4</sub> ) .....	57
Figura 21: Eficiência de meia-célula para conversão de energia solar do fotoanodo no eletrólito Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (A=Puras e Heterojunções e B= BiVO <sub>4</sub> ) .....	57

Figura 22: Cronoamperometria das amostras a 0V (A= 1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /pH=7,36; B= 1M NaHCO <sub>3</sub> /pH=8,06; C= 1M Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> /pH=9,56).....	58
Figura 23: Cronoamperometria das amostras a 0,6V (A= 1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /pH=7,36; B= 1M NaHCO <sub>3</sub> /pH=8,06; C= 1M Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> /pH=9,56).....	59
Figura 24: Valores de V <sub>PH</sub> para as amostras Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (A); 1-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /2-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (B); 1-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /2-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (C); V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (D); V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (E).....	60
Figura 25: Diagrama representativo de um circuito equivalente para um sistema fotoeletroquímico .....	61
Figura 26: Diagrama de <i>Nyquist</i> das amostras, ausência de luz (A=0V e C=0,6V) e na presença de luz <i>backside</i> (B=0 V e D=0,6 V) em solução 1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /pH=7,36.....	62
Figura 27: Diagrama de <i>Nyquist</i> das amostras, ausência de luz (A=0V e C=0,6V) e na presença de luz <i>backside</i> (B=0 V e D=0,6 V) em solução 1M Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> /pH=9,56.....	62
Figura 28: <i>Mott-Schottky</i> para as amostras puras com arranjo de um compartimento na ausência de luz em solução 1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /pH=7,36 .....	65
Figura 29: Diagrama de energia para os semicondutores.....	66
Figura 30: Gráfico de estabilidade, técnica cronoamperométrica dos fotoanodos (A= 1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /pH=7,36; B= 1M NaHCO <sub>3</sub> /pH=8,06; C= 1M Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> /pH=9,56).....	66

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Densidade de corrente a 1,23 V <i>vs.</i> RHE para diferentes fotoanodos em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> usados na clivagem da água.....	26
Tabela 2: Material frente a quantidade em massa utilizada por amostra.....	33
Tabela 3: Dados cristalográficos dos filmes obtidos pelo refinamento de <i>Rietveld</i> .....	46
Tabela 4: Valores dos <i>band gap</i> dos filmes sintetizados.....	54
Tabela 5: Impedância Potenciostática das amostras em diferentes eletrólitos na ausência e presença de luz <i>backside</i> .....	63





## LISTA DE ABREVIATURAS

- A: Área do eletrodo
- $A_1$ : Constante de proporcionalidade
- BC: Banda de Condução
- $\text{Bi}_2\text{O}_3$ : Trióxido de Bismuto
- BV: Banda de Valência
- $\text{BiVO}_4$ : Vanadato de Bismuto
- CE: *Counter Electrode* ou Contra Eletrodo
- $\chi^2$ : Coeficiente de correlação (Parâmetro Estatístico)
- $\text{CO}_2$ : Dióxido de carbono
- $C_{\text{SC}}$ : Capacitância da camada carregada do semicondutor (fotoeletrodo)
- $d_{\text{hkl}}$ : Distância interplanar com (hkl) representando os índices de Miller
- DRS: Espectroscopia de Reflectância Difusa UV-*vis*.
- DRX: Difração de Raios-X
- e: Carga eletrônica
- $e^-$ : Elétrons
- $E_A$ : Potencial aplicado
- $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^\circ$ : Potencial padrão Ag/AgCl mergulhado em solução de KCl a 25 °C
- EDS: Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X
- $E_{\text{FB}}$ : Potencial de *flatband*
- $E_g$ : Energia de *band gap* ou Energia de Banda Proibida
- $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}$ : Potencial termodinâmico de evolução de  $\text{H}_2$  (0 V *vs.* RHE)
- EIA: *Energy Information Administration*
- $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$ : Potencial termodinâmico de evolução de  $\text{O}_2$  (+1,23 V *vs.* RHE)
- EPE: Anuário Estatístico de Energia Elétrica (Empresa de Pesquisa Energética)
- $E_{\text{RHE}}$ : Potencial Padrão do Eletrodo Reversível de Hidrogênio
- eV: Eletronvolt
- $F(R_\infty)$ : Função de remissão ou Kubelka-Munk, com  $R_\infty = R_{\text{amostra}}/R_{\text{padrão}}$
- FTO: Óxido de estanho dopado com flúor
- GEE: Gases de Efeito Estufa
- GWh: Giga Watt hora
- h: Constante de Plank

$h^+$ : Buracos

HC-STH: *Half-cell solar-to-hydrogen conversion efficiency* ou Eficiência de Conversão de Luz solar em Hidrogênio da Semi-célula

J: Densidade de corrente em condições de curto-circuito por unidade de área ( $\text{mA cm}^{-2}$ )

JCPDS: *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (Comitê de Padrões de Difração)

$k$ : Constante de Boltzmann

K e S: Coeficientes de espalhamento e absorção K-M

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

Mt: Metros cúbicos

$n$ : Ordem do espalhamento coerente reforçado

$n_1$ : Ordem da transição em um semicondutor

$N_D$ : Densidade de carga livre

OCP: *Open Circuit Potential* ou Potencial de Circuito Aberto

PEC: *Photoelectrochemical Cell* ou Célula Fotoeletroquímica

$P_{\text{total}}$ : Densidade de potência da radiação incidente por unidade de área ( $\text{mW cm}^{-2}$ )

RE: Eletrodo de Referência

$R_s$ : Resistência da solução, do substrato, conexões e fios

$R_{TC}$ : Resistência à transferência de cargas

STH: *Solar-to-hydrogen conversion efficiency* ou Eficiência de Conversão de Luz solar em Hidrogênio da Célula

$T$ : Temperatura absoluta

TWh: Tera Watt hora

UV-*vis.*: Radiação Ultravioleta – Visível

$\text{V}_2\text{O}_5$ : Pentóxido de Vanádio

$V_{PH}$ : Fotovoltagem do semicondutor

WE: *Work Electrode* ou Eletrodo de Trabalho

$\theta_1$ : Ângulo de incidência e reflexão

$\alpha$ : Coeficiente de absorção

$\lambda$ : Comprimento de onda da luz incidente

$\epsilon_0$ : Constante dielétrica do material

$\eta_F$ : Eficiência faradaica de produção de  $\text{H}_2$  ou  $\text{O}_2$

$\nu$ : Frequência da radiação incidente

$\epsilon$ : Permissividade do vácuo

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	21
2. OBJETIVOS .....	29
2.1 Objetivos gerais .....	29
2.2 Objetivos específicos.....	29
3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS .....	31
3.1 Síntese do $\text{Bi}_2\text{O}_3$ e $\text{V}_2\text{O}_5$ puros .....	31
3.2 Síntese dos fotoanodos.....	32
3.2.1 Síntese das placas por método drop coating .....	32
3.3 Caracterizações morfológicas e estruturais dos fotoanodos .....	34
3.3.1 Difratomia de Raios-X (DRX) e refinamento de Rietveld .....	34
3.3.2 Espectroscopia Raman .....	35
3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS).....	36
3.3.4 Reflectância Difusa (DRS) acoplado ao espectrofotômetro UV-vis. ....	36
3.4 Testes fotoeletroquímicos.....	37
3.5 Caracterizações fotoeletroquímicas dos fotoanodos.....	38
3.5.1 Voltametria Cíclica e Linear .....	39
3.5.2 Cronoamperometria.....	39
3.5.3 Potencial de Circuito Aberto (OCP).....	39
3.5.4 Impedância Potenciostática e modelo Mott-Schottky .....	40
3.5.5 Parâmetro fotoeletroquímico: half-cell solar-to-hydrogen conversion efficiency (HC-STH) .....	40
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	43
4.1 Difratomia de Raios-X (DRX) .....	43
4.2 Espectroscopia Raman .....	48
4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	49
4.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS).....	51
4.5 Reflectância Difusa (DRS) acoplado ao espectrofotômetro UV-vis. ....	53
4.6 Voltametria Cíclica, Voltametria Linear e HC-STH (%).....	54
4.7 Cronoamperometria .....	58
4.8 Medidas de Potencial de Circuito Aberto (OCP) .....	60
4.9 Impedância Potenciostática .....	61
4.9.1 Mott-Schottky.....	64
4.10 Teste de Estabilidade.....	66
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....	69
REFERÊNCIAS .....	71



## 1. INTRODUÇÃO

Segundo a *U.S. Energy Information Administration* (EIA, 2020), o consumo mundial de eletricidade equivale aproximadamente 22,3 TWh e conforme o Anuário Estatístico de Energia Elétrica (EPE, 2020), o consumo no país está em torno 483 GWh ambos em 2019, com perspectivas futuras que apontam que esta demanda no mínimo dobre a nível mundial e triplique no âmbito nacional ao final de 2050. Na atualidade, cerca de 80% da utilização de energia mundial é oriunda de combustíveis fósseis como: petróleo, carvão, gás natural, por exemplo (EIA, 2020).

A queima de combustíveis fósseis para geração de energia elétrica é ainda a mais utilizada, porém, é também a que mais agride o meio ambiente, uma vez que se tem maior produção de gases nocivos e causadores do efeito estufa. Emissões de Gases de Efeito Estufa (GEE) oriundos da geração elétrica no Brasil somam 56,3 milhões de toneladas por metro cúbico (Mt) de CO<sub>2</sub> em 2019 – quase 7% superior a 2018 (EPE, 2020). Como consequência do aumento desses gases, torna-se crescente a necessidade de utilização de fontes de energias limpas e renováveis de maneira que reduzem as emissões desses gases prejudiciais por intermédio da energia solar e armazenamento eficaz (FUKUZUMI; YAMADA, 2016).

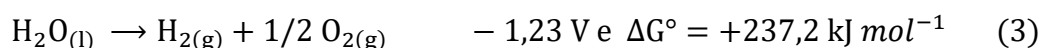
O uso da energia solar como alternativa ganha destaque mundial, sobretudo relacionado a questões ambientais que buscam de forma constante uma sociedade cada vez mais sustentável (YAMADA; YONEDA; FUKUZUMI, 2015). No Brasil, a geração fotovoltaica entre os anos de 2018 e 2019 aumentou 92,1%, resultado esse que expressa o aumento e necessidade da utilização dessa energia como vertente promissora (EPE, 2020). Nesse cenário, o destaque da utilização da energia solar é, sobretudo: pela alta incidência no planeta, ser um recurso renovável e ainda pouco explorado – há um aumento na sua utilização em ritmo lento comparado com as de origem fóssil (IEA, 2020), além de produzir eletricidade passível de armazenamento quando há conversão da energia solar em energia química.

Para que ocorra a conversão de energia solar em química faz-se necessária utilização de dispositivos específicos, como as células fotoeletroquímicas ou PEC (do inglês *Photoelectrochemical cell*) que ganham destaque em termos econômicos, já que seu funcionamento se baseia na captação da luz solar por um semicondutor que será capaz

de realizar a clivagem da água (SANTOS *et al.*, 2018). Nesse sentido, diversas pesquisas vêm sendo desenvolvidas no intuito de produzir combustíveis como o gás hidrogênio (H<sub>2</sub>), sob ação da fotoeletrólise da molécula de água (*water splitting*), proveniente de uma fonte limpa de energia (GAHLEITNER, 2013).

A clivagem da água é uma técnica utilizada nas PEC's que permite a quebra das ligações químicas na molécula de água por intermédio da energia solar de forma eficiente e sustentável. Trata-se de um método promissor e na atualidade o foco de sua aplicação se dá principalmente na melhoria da absorção da luz solar na região do comprimento visível e eficiência de conversão fotoelétrica, bem como nas características das atividades catalíticas do fotoeletrodo que, somados permitirão transformar a energia solar em energia química de forma eficaz (WANG *et al.*, 2018).

A fim do melhor entendimento da clivagem da água, é importante compreender a termodinâmica do sistema H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O; uma vez que é de interesse conhecer a energia que pode ser extraída dos combustíveis solares para realizar um trabalho útil e que possa ser utilizada como base no cálculo da eficiência da clivagem da água. Observem as reações para evolução do oxigênio (Equação 1), evolução do hidrogênio (Equação 2), bem como a clivagem geral da água (Equação 3) (YANG *et al.*, 2019):



Nota-se que pela Equação 3, a clivagem da água não é um processo que ocorre de forma espontânea ( $\Delta G^\circ = +237,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), havendo neste caso a necessidade do uso de materiais semicondutores como coletores de luz. O valor de  $+237,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  representa a quantidade máxima de energia de alta qualidade (baixa entropia) que são necessários para realizar a clivagem da água e, na fotoeletrólise, essa energia é fornecida na forma de luz. Logo, há necessidade de uma energia mínima de fóton de 1,23 eV (por elétron) e, para uma célula que utiliza um único material semicondutor para a clivagem da água, o semicondutor deve gerar uma fotovoltagem superior a 1,23 V (YANG *et al.*, 2019).

Na atualidade, a maior parcela de  $H_2$  produzido é oriundo de combustíveis fósseis. Cerca da metade é produzida a partir do gás natural, por meio da reforma do metano a vapor (SMR) sem captura de carbono; 30% provém do processo de refino do petróleo; 18% é produzido a partir do carvão; e apenas 4% é produzido por eletrólise da água (KÖRNER; BENNETT; GAGNÉ, 2015). Em recente análise, Pinaud e colaboradores (2013) mostrou que, dependendo da arquitetura do sistema, o  $H_2$  solar poderia ser produzido a um custo de \$ 1,60 - \$ 10,40 por kg de  $H_2$  (PINAUD *et al.*, 2013).

A geração de energia elétrica provenientes de fontes primárias intermitentes (fotovoltaica e eólica) assumem um papel de grande importância para a produção futura de  $H_2$  em larga escala. A inserção dessas fontes em sistemas geradores de base térmica mostra que praticamente não há custos adicionais para aumentar a produtividade, irão depender muito mais da sazonalidade como incidência solar e velocidade média dos ventos por exemplo (HONNERY; MORIARTY, 2009). Assim dentre as formas renováveis para produção de hidrogênio, a fotoeletrólise é a mais barata e mais eficaz (KALAMARAS; EFSTATHIOU, 2013).

O hidrogênio é o combustível que desempenha função de grande importância para a sociedade contemporânea, uma vez que pode ser armazenado e transportado. Quando queimado produz apenas água como subproduto, característica essa que garante sustentabilidade (DUTTA, 2014). É também o combustível que libera maior quantidade de energia por massa de molécula (NI *et al.*, 2006). No entanto, o hidrogênio traz consigo problemas intrínsecos, tais como: propriedades altamente explosivas, armazenagem e seu transporte precisa altas pressões que variam 350-700 bar, o que requer bastante cuidado nesse sentido (FUJIWARA *et al.*, 2017). Diante disso, as buscas frequentes na atualidade em pesquisas nessa vertente, justificam essa necessidade de converter energia solar no combustível  $H_2$  partindo da molécula de água como substrato (CHEN *et al.*, 2012; CHEN S. A.; THIND; CHEN A. C., 2016; HISATOMI; KUBOTA; DOMEN, 2014; LIANOS, 2017; OSTERLOH, 2013; SWETHA; JANG, 2017; WANG *et al.*, 2014).

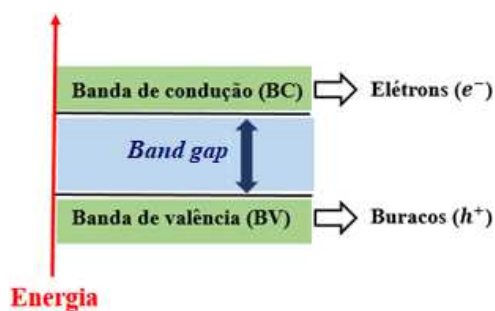
Para melhoria na eficiência fotoelétrica, a escolha dos eletrodos semicondutores é de suma importância para a construção de células eletroquímicas, uma vez que devem atender vários requisitos. Para a clivagem da água por exemplo em  $H_2$  e  $O_2$ , os semicondutores devem possuir uma energia *band gap* mínima de 1,23 eV a 25 °C (LI; WU, 2015). Para isso, os semicondutores devem possuir um *band gap* adequado

( $\sim 2$  eV), a fim de cobrir a energia de dissociação da água. Destacam-se ainda, forte absorção de luz visível, posições nas bordas da banda que permitirão a oxidação e a redução da água (1,23 e 0 V vs. RHE, respectivamente), estabilidade eletroquímica na água sob iluminação, transporte rápido dos elétrons e buracos fotogerados no semicondutor, sobrepotencial baixo para as reações de redução e oxidação dos eletrodos e baixo custo de produção (KIM *et al.*, 2013).

Para a geração de cargas reativas, essa diferença mínima de energia que os semicondutores necessitam suprir para clivagem da água (*band gap*), é nada mais que a diferença de energia entre as bandas de condução (BC) e as bandas de valência (BV). De modo que, a banda de condução é a banda para onde os elétrons são excitados e a banda de valência é onde se encontram os elétrons antes da excitação eletrônica. A excitação do semicondutor promovida por fótons com energia igual ou maior que a energia de *band gap* geram pares de elétrons ( $e^-$ )/buracos eletrônicos ( $h^+$ ) e, a fotovoltagem produzida por esses pares pode então ser utilizada para promover a clivagem da água em  $H_2$  e  $O_2$  (LI; WU, 2015).

A atividade fotocatalítica dos semicondutores é descrita como sendo função do tamanho e morfologia dos cristais, dos potenciais redox da BC e BV e da eficiência de separação e transferência de cargas (CAI *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2017; PAOLA *et al.*, 2012). A diminuição do tamanho de cristalito relaciona de forma diretamente proporcional à redução da distância de transferência de elétrons e buracos fotogerados, isto é, em cristais menores, há encurtamento do percurso feito pelos elétrons, resultando numa melhoria da atividade fotocatalítica (HUANG *et al.*, 2017). A Figura 1 mostra a representação das posições das bandas de energia de um semicondutor.

**Figura 1 – Representação esquemática de um semicondutor**



Fonte: O autor, 2021.



Existem dois tipos de fotoeletrodos: semicondutores do tipo-n e semicondutores do tipo-p. Os do tipo-n (do inglês, N de *negative*) são caracterizados por promoverem um acúmulo de cargas negativas na solução e um acúmulo de cargas positivas em sua interface. O contrário acontece com os semicondutores do tipo-p (do inglês, P de *positive*) (SHOCKLEY; QUEISSER, 1961).

Há diversos tipos de semicondutores empregados para a reação de oxidação da água quando puros e, frente à heterojunção, observa-se significativo aumento da atividade fotoeletroquímica. Na atualidade, um dos fotoanodos que cresce em número de publicações é o vanadato de bismuto ( $\text{BiVO}_4$ ), por apresentar baixa energia de *band gap* (2,4 eV), boa absorção no espectro visível, e posição adequada das bandas de valência e condução para promover as reações de oxidação. No entanto, o  $\text{BiVO}_4$  puro apresenta elevada taxa de recombinação e fraca transferência de cargas fotogeradas que limitam o seu desempenho (LIANG *et al.*, 2011). Dessa forma, estratégias como dopagens, heterojunções são destacadas na literatura como formas possíveis de melhoria (SUAREZ *et al.*, 2014).

Entre os fotoanodos capazes de absorver luz visível, o  $\text{BiVO}_4$  (KIM, J. H. *et al.*, 2015; SWETHA; JANG, 2017),  $\text{WO}_3$  (BALANDEH *et al.*, 2015; COLE *et al.*, 2008; JEON *et al.*, 2018),  $\text{TiO}_2$  (ALTOMARE, M. *et al.*, 2013; FANG, W. Q. *et al.*, 2014; ZHU *et al.*, 2015),  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (SIVULA; FORMAL; GRÄTZEL, 2011; YU *et al.*, 2015; ZANDI; HAMANN, 2015), tem sido os mais estudados para promoção da clivagem da água. Os semicondutores à base do bismuto (Bi) de modo geral têm ganhado destaque e motivo de comparações frente dopagem e/ou heterojunções como W- $\text{BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$  (OLIVERIA *et al.*, 2018; YAW, C. S. *et al.*, 2019),  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ ;  $\text{BiFeO}_3$ ;  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ;  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ;  $\text{BiOX}$  (X = Cl, Br, I) (SWETHA; JANG, 2017). A Tabela 1 que segue mostra os diferentes tipos de fotoanodos dispostos na literatura que são comumente utilizados para clivagem da água no eletrólito sulfato ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), bem como suas densidades de corrente a 1,23 V vs. RHE.

O bismuto (Bi) é um elemento químico dito semimetálico do grupo V e apresenta estrutura cristalina romboédrica. Quando combinado e convertido em óxido ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) apresenta diversas aplicações distintas, sobretudo pelo fato de apresentar polimorfismo com formação de quatro fases distintas:  $\alpha$  (monoclínica),  $\beta$  (tetragonal),  $\gamma$  (cúbico de corpo centrado),  $\delta$  (cúbico de face centrada) (CAI *et al.*, 2018; CHEN *et al.*, 2010; CHEN; NANAYAKKARA; GRASSIAN, 2012; CUI *et al.*, 2018; HAN *et al.*, 2017; PRASANNA; RAJAGOPALAN, 2016; HAN *et al.*, 2018).

**Tabela 1 – Densidade de corrente a 1,23 V vs. RHE para diferentes fotoanodos no eletrólito Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> usados na clivagem da água.**

<b>Fotoanodo</b>	<b>Eletrólito (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)</b>	<b>Fotocorrente (1,23 V vs. RHE)</b>	<b>Referências</b>
WO <sub>3</sub> /CuWO <sub>4</sub> /Co-Pi	0,02 M	1,58 mA cm <sup>-2</sup>	(HAO <i>et al.</i> , 2020)
WO <sub>3</sub> /BiVO <sub>4</sub>	0,5 M	1,70 mA cm <sup>-2</sup>	(KUMBHAR <i>et al.</i> , 2019)
ZnO/Cu <sub>2</sub> O	0,5 M	1,58 mA cm <sup>-2</sup>	(MA <i>et al.</i> , 2018)
W-BiVO <sub>4</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,5 M	7,79 mA cm <sup>-2</sup>	(OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2018)
WO <sub>3</sub> /BiVO <sub>4</sub> - FeOOH/NiOOH	0,5 M	5,75 mA cm <sup>-2</sup>	(SHI <i>et al.</i> , 2016)
Cu <sub>2</sub> O/BiVO <sub>4</sub>	0,1 M	0,17 mA cm <sup>-2</sup>	(WANG <i>et al.</i> , 2016)
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,2 M	3,50 µA cm <sup>-2</sup>	(XIE <i>et al.</i> , 2016)
BiVO <sub>4</sub>	1,0 M	0,40 mA cm <sup>-2</sup>	(BRACK <i>et al.</i> , 2015)
B-BiVO <sub>4</sub>	1,0 M	0,212 mA cm <sup>-2</sup>	(SHAN <i>et al.</i> , 2015)
2%W, 6% Mo-BiVO <sub>4</sub>	0,2 M	0,80 mA cm <sup>-2</sup>	(HE <i>et al.</i> , 2014)
CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / BiVO <sub>4</sub>	0,5 M	0,96 mA cm <sup>-2</sup>	(KIM <i>et al.</i> , 2014)
Camada dupla WO <sub>3</sub> /BiVO <sub>4</sub>	0,5 M	3,30 mA cm <sup>-2</sup>	(MA <i>et al.</i> , 2014)
Co-Pi/ BiVO <sub>4</sub> / ZnO	0,2 M	3,00 mA cm <sup>-2</sup>	(MONIZ <i>et al.</i> , 2014)
WO <sub>3</sub> /(W,Mo)- BiVO <sub>4</sub> /FeOOH/NiOOH	0,5 M	5,35 mA cm <sup>-2</sup>	(SHI <i>et al.</i> , 2014)
Mo/BiVO <sub>4</sub>	0,5 M	~1,20 mA cm <sup>-2</sup>	(ZHOU <i>et al.</i> , 2014)
BiVO <sub>4</sub> / 1D-WO <sub>3</sub>	0,5 M	2,00 mA cm <sup>-2</sup>	(PILLI <i>et al.</i> , 2013)

**Fonte:** O autor, 2021.

O Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresenta energia de *band gap* que pode variar de 2,00 a 3,90 eV, dependendo da fase cristalina formada. Assim, pela presença do polimorfismo, espera-se que suas atividades fotocatalíticas também sejam diferentes. Geralmente, a fase β apresenta também atividade fotocatalítica bastante atraente, sobretudo pelo menor

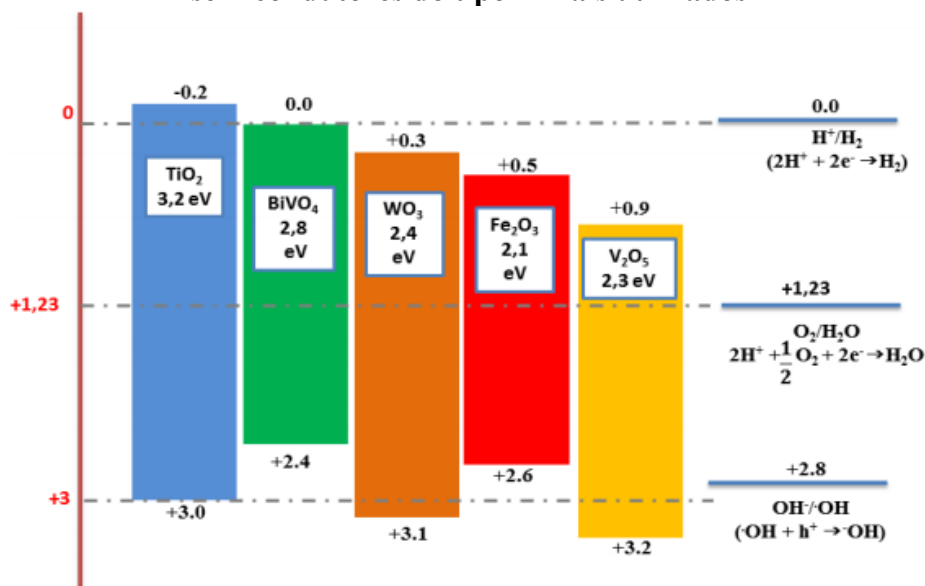
intervalo de banda (2,40 eV), entretanto, é muito mais difícil obter do que a fase  $\alpha$  (fase mais recorrente e calcinada à 400 °C) (BERA *et al.*, 2018; CAI *et al.*, 2018; DI *et al.*, 2017; GRUBAC; KATIC; HUKOVIC, 2019; HODGES; CATES; KIM, 2018; VALENCIA *et al.*, 2018). Em outro estudo Hajra e colaboradores (2014) mostra que  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  exibe comportamento eletrônico de semicondutor do tipo-p à temperatura ambiente, transformando em semicondutor do tipo-n quando calcinado em temperaturas superiores a 500 °C (HAJRA *et al.*, 2014).

Outro óxido metálico também bastante difundido para utilização em células eletroquímicas é o  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Apresenta baixa energia de *band gap* de 2,03 eV, boas propriedades fotocatalíticas e da família pertencente aos óxidos de vanádio, é o mais estável. Em um estudo feito por Su *et al.* (2011), o  $\text{V}_2\text{O}_5$  apresentou corrente fotoeletroquímica modesta, já quando feito a heterojunção com o  $\text{BiVO}_4$ , observou-se a capacidade de melhoria frente à atividade fotocatalítica em relação à utilização dos materiais puros, bem como aumento na eficiência de separação das cargas fotogeradas (SU *et al.*, 2011; OLIVEIRA *et al.*, 2018).

No presente trabalho a problemática a ser resolvida consiste no desenvolvimento de fotoanodos eficientes à base de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$  a partir do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  como precursor para uso em células fotoeletroquímicas de clivagem da água. Para tal, será necessária a utilização de técnicas capazes de modificar as características elétricas dos materiais, a fim de que haja otimização do processo.

Os semicondutores  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$  (comercial) até onde é conhecido, ainda não foram utilizados puros como precursores para oxidação da água. Existem pesquisas relacionadas com  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  para degradação de componentes tóxicos (BERA *et al.*, 2018) e aliados à elevada atividade fotocatalítica, mas não à clivagem da água (JALALAH *et al.*, 2015 e LIU *et al.*, 2016). O  $\text{V}_2\text{O}_5$  por sua vez é utilizado como fotoanodo, porém quando em heterojunção com outros compostos químicos,  $\text{BiVO}_4$  por exemplo. Neste caso, a escolha dos semicondutores é devida o favorecimento das posições das bandas para oxidação da água (Figura 2). Esta é a primeira vez que a combinação de semicondutores à base de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$  em dispositivos fotoeletroquímicos tipo n-n são investigados como precursores para formação do  $\text{BiVO}_4$  para a clivagem da água.

**Figura 2 – Posições das bandas (BV e BC), energia de *band gap* para semicondutores do tipo-n mais utilizados**



Fonte: Lianos, 2017.

Pela Figura 2 observa-se as posições das bandas (BV e BC) em relação aos níveis de energia de Fermi para alguns dos semicondutores do tipo-n empregados usualmente para a clivagem da água em relação ao eletrodo padrão reversível de hidrogênio (RHE). Como pode-se observar a BC do semicondutor deve ser mais negativa que o potencial de evolução de H<sub>2</sub> (0 V vs. RHE), ao passo que a BV necessita ser mais positiva que o potencial para evolução do O<sub>2</sub> (1,23 V vs. RHE) (LIANOS, 2017).

Com base nas informações explanadas acima, nesta dissertação foram desenvolvidos semicondutores puros e heterojunções à base de BiVO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tendo o Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como precursores para que sejam utilizados de forma a promover a clivagem da água em H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. Dessa forma, estudos relacionados à utilização dos óxidos puros e do óxido composto formado pela heterojunção são passíveis de maiores investigações a fim de torná-los em materiais potenciais para utilização em células fotoeletroquímicas.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivos gerais**

No presente trabalho objetivou-se desenvolver fotoanodos heteroestruturados de vanadato de bismuto ( $\text{BiVO}_4$ ) puro e combinado pentóxido de vanádio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) para uso em células fotoeletroquímicas de oxidação da molécula de água.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Sintetizar semicondutores à base de  $\text{BiVO}_4$  tendo como precursores o  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (trióxido de bismuto) e  $\text{V}_2\text{O}_5$ ;
- Estudar a deposição dos filmes puros e heterojunções do  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$ ;
- Estudar a disposição dos filmes e otimizar a espessura deles sobre a placa revestida com FTO;
- Realizar os testes fotoeletroquímicos dos filmes;
- Caracterizar morfologicamente e fotoeletroquimicamente os semicondutores sintetizados;
- Avaliar a eficiência da célula do fotoanodo para reação de oxidação da água.



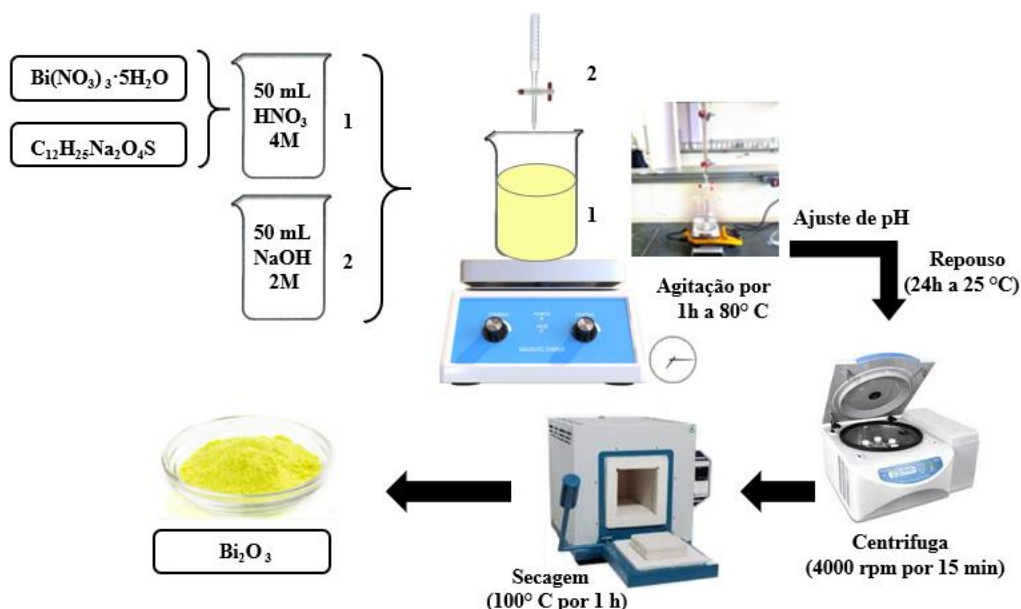
### 3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

#### 3.1 Síntese do $\text{Bi}_2\text{O}_3$ e $\text{V}_2\text{O}_5$ puros

A síntese do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  foi realizada a partir da dissolução de nitrato de bismuto pentahidratado  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Neon, 98,79% de pureza) em solução de  $\text{HNO}_3$  (Neon, 65%) 4M, com 5,77 g do surfactante lauril sulfato de sódio  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Na}_2\text{O}_4\text{S}$  (Vetec, 90%). Em seguida, a solução foi agitada em temperatura ambiente por 30 minutos. Após agitação, ajustou-se o pH da solução resultante para valor superior a 10 utilizando uma solução de  $\text{NaOH}$  (Labsynth, 98%) 1M e agitou-se de forma constante por 1 h em chapa aquecida a 80 °C. Após ajuste de pH, a solução foi deixada em repouso por 24h a temperatura ambiente. Por fim, a solução resultante foi centrifugada a 4000 rpm por 15 minutos e lavada em banho ultrassônico com água destilada por três vezes por três minutos e uma vez com álcool isopropílico  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$  (Neon, 99,5%). O sobrenadante foi descartado e o material úmido amarelo resultante foi seco em mufla por 1h a 100 °C (Figura 3).

O  $\text{V}_2\text{O}_5$  por sua vez, foi adquirido comercialmente pela Sigma-Aldrich, 98%.

**Figura 3 – Síntese do nanomaterial puro**



Fonte: O autor, 2021.

Com a síntese pronta para o  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e usando o  $\text{V}_2\text{O}_5$  comercial, os materiais obtidos - formato pó - foram utilizados no preparo dos fotoanodos.

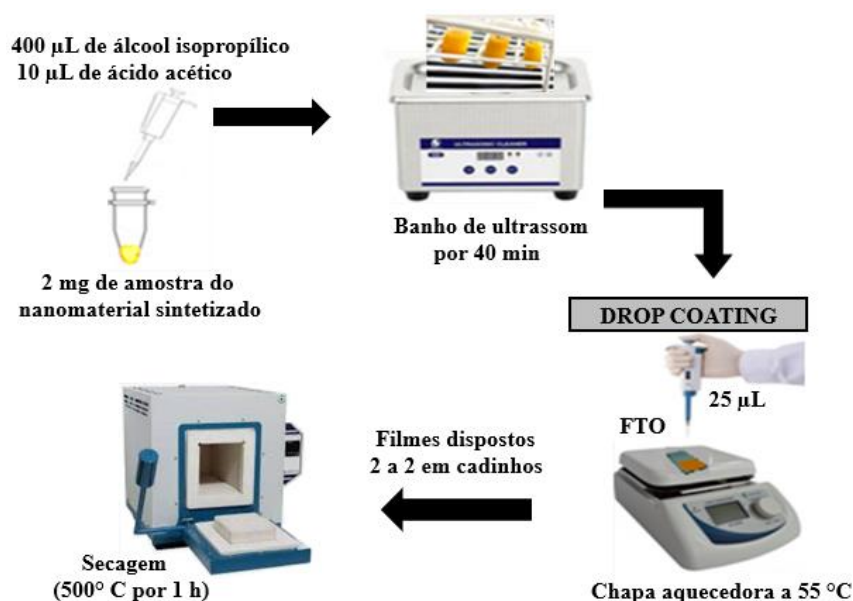
### 3.2 Síntese dos fotoanodos

Foram produzidos diferentes tipos de fotoanodos, ou seja, partiu-se dos mesmos materiais utilizados como base substratos, sendo organizados em diferentes arranjos: puros; heterojunções em camadas e heterojunção combinada. Com o semicondutor produzido, prepararam-se soluções que foram depositados em placas de vidro contendo material condutor (FTO), por técnica *drop coating*.

#### 3.2.1 Síntese das placas por método *drop coating*

A fim de comparar os materiais puros e suas combinações, foram preparadas cinco placas com quantidades previamente definidas em massa dos materiais semicondutores, pesados em *eppendorf*, de forma que cada um dos filmes tenham a mesma espessura. Cada uma das amostras foi diluída em 400  $\mu\text{L}$  de álcool isopropílico ( $\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$  (Neon, 99,5%) juntamente com 10  $\mu\text{L}$  de ácido acético  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (Labsynth, 99,7%). Depois de diluídas, os *eppendorfs* foram vedados e a suspensão obtida agitada em *vortex*, e colocados em ultrassom por 45 min. Feito isso, deu-se início à deposição por meio da técnica acima supracitada como mostra a Figura 4.

**Figura 4 – Síntese dos fotoanodos**



Fonte: O autor, 2021.



Na Tabela 2, tem-se a amostra, o material e massa depositada. Os valores dispostos na Tabela 2 já são os valores observados após otimização da espessura dos filmes sintetizados. Nas primeiras análises feitas, a quantidade de massa utilizada era o dobro das massas nela mostrada. Com a otimização da espessura, além de produzir um filme mais fino, houveram melhorias significativas principalmente na resistência ao transporte de cargas, bem como nas densidades de correntes fotogeradas.

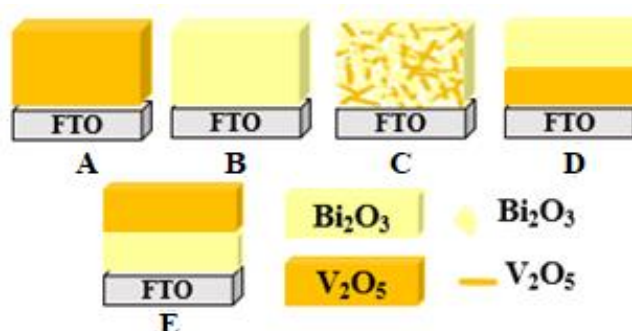
**Tabela 2 – Material frente a quantidade em massa utilizada por amostra**

Amostra	Material	Massa depositada (mg)
A	$V_2O_5$	2
B	$Bi_2O_3$	2
C	$Bi_2O_3/V_2O_5$	1/1
D	1- $V_2O_5$ ;2- $Bi_2O_3$	1/1
E	1- $Bi_2O_3$ ;2- $V_2O_5$	1/1

Fonte: O autor, 2021.

Por meio da técnica *drop coating* as soluções resultantes com os materiais sintetizados, foram dispersas em *vortex* e depositadas em camadas de 25  $\mu$ L nas placas de vidro com área delimitada em 1  $cm^2$  revestidas com FTO (óxido de estanho dopado com flúor), com auxílio de uma pipeta volumétrica automática. A seguir tem-se a Figura 5 a qual mostra a forma como os filmes (puros, heterojunção mista e heterojunções por camadas alternadas) foram construídos.

**Figura 5 – Fotoanodos puros (A e B) e heterojunções (C, D e E) em substratos FTO**



Fonte: O autor, 2021.

Os filmes foram preparados como observa-se na Figura 5 e com proporções mostradas na Tabela 2. Fez-se o preparo de amostras puras de  $V_2O_5$  (Figura 5A) e  $Bi_2O_3$  (Figura 5B), heterojunção combinada ou mista para o  $Bi_2O_3/V_2O_5$  (Figura 5C), além de

heterojunções em camadas alternadas para 1- $\text{V}_2\text{O}_5$ /2- $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Figura 5D) e 1- $\text{Bi}_2\text{O}_3$ /2- $\text{V}_2\text{O}_5$  (Figura 5E); ambas sob substrato de FTO. Assim, o filme formado na Figura 5E por exemplo, foi obtido fazendo primeiro uma camada suporte de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  para em seguida sobrepor a camada  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Na Figura 4D, o inverso ocorre.

Durante a deposição, as placas eram dispostas em chapa aquecedora mantida a uma temperatura de 55 °C, de forma que cada camada seguinte a ser depositada só era possível caso a anterior estivesse seca. Finalizada a deposição, as placas foram então colocadas duas a duas em cadinhos e levadas a mufla por 1h a 500 °C com rampa de aquecimento de 10 °C/min e atmosfera inerte. Por fim, as placas foram então utilizadas nos testes fotoeletroquímicos e caracterizadas. Todas as caracterizações foram feitas nos filmes já calcinados a 500 °C, ou seja, após aplicação da técnica *drop coating* sobre as placas previamente revestidas com substrato FTO.

### 3.3 Caracterizações morfológicas e estruturais dos fotoanodos

Todas as caracterizações morfológicas foram realizadas em parceria com a Universidade Federal de São Carlos (UFSCar-SP). Para o DRX utilizou-se o difratômetro *Rigaku Miniflex 600*, com velocidade de varredura de 2 graus  $\text{min}^{-1}$ , a 30 kV, 30 mA, radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ ) na faixa de  $2\Theta = 10\text{-}80^\circ$ . Os espectros Raman foram obtidos utilizando um microespectrômetro *Horiba Jobin-Yvon Raman LabRAM* em temperatura ambiente com linha de 512 nm de laser He-Ne 5,9 mW como fonte de excitação através de um microscópio *Olympus TM BX41*. Por fim o MEV *Philip XL-30 FEG (Field Emission Gun)* e EDS *Bruker*.

#### 3.3.1 Difractometria de Raios-X (DRX) e refinamento de Rietveld

A técnica de caracterização de difração de raios-X é empregada a fim de identificar a estrutura atômica e molecular do cristal. Assim, é usada de modo que se determine as fases cristalográficas formadas no material analisado. O princípio da técnica baseia-se na incidência de raios-X na amostra, por intermédio do difratômetro, de forma que os feixes incidentes serão difratados pelos átomos em intensidades e angulações específicas que permitirão a identificação das fases cristalográficas constituintes da amostra (WARREN, 1990).

Essas angulações ocorrem quando a difração desses feixes de elétrons de comprimento  $\lambda$  obedece a Lei de Bragg. A lei considera a difração de raios-X por um

arranjo periódico de átomos e formula uma relação entre a distância interplanar ( $d_{hkl}$ ), como mostra a Equação 4. Assim, quando um feixe de raios-X incide sobre um material sólido, uma parcela desse feixe é dispersada em todas as direções pelos elétrons que estão associados a cada átomo ou íon que se encontra na trajetória do feixe (CALLISTER, 2002).

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_1 \quad (4)$$

Onde: (hkl) representam os índices de Miller; (n) a ordem do espalhamento coerente reforçado, equivalente ao ângulo de incidência e reflexão ( $\theta_1$ ) e ( $\lambda$ ) o comprimento de onda incidente.

Já o refinamento de Rietveld consiste na construção de padrões de difração calculados de acordo com um modelo estrutural proposto por Rietveld desde 1967. O método obtém um ajuste de mínimos quadrados entre as intensidades calculadas e observadas medidas em intervalos angulares iguais em relação à difração do nêutron. O refinamento permite ajustes de diversos parâmetros como: fator de escala, fundo, constantes de rede de deslocamento, parâmetros de meia largura de perfil (u, v e w), parâmetros de rede, fator de anisotropia de deformação, orientação preferencial, ocupação, dentre outros (NOGUEIRA *et al.*, 2013; RIETVELD, 1967).

### 3.3.2 Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman ou ainda espalhamento Raman, é uma técnica que utiliza radiação eletromagnética para determinar o espectro vibracional de uma amostra. Quando uma radiação é incidida sobre uma amostra e parte dela é espalhada por moléculas ou estruturas cristalinas, ocorre uma alteração na sua frequência. Essa alteração é característica do Efeito Raman, em que se baseia a espectroscopia (SANTOS *et al.*, 2019).

A técnica supracitada tem o mesmo princípio do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), incluindo absorção, reflexão, emissão ou espectro fotoacústico obtido de um interferograma óptico. Atua sobre amplas faixas de frequências (não permitidas por outras técnicas dispersivas) que variam sobre o ultravioleta, comprimento do visível, infravermelho. Em um espectrômetro de onda convencional ou contínua, uma amostra é exposta a uma radiação eletromagnética que no geral é monitorada a intensidade da radiação transmitida, variando por toda a extensão do

intervalo desejado e a resposta é fornecida em função da frequência da radiação incidente. Na espectroscopia por transformada de Fourier, a amostra é exposta a um único pulso de radiação que resultam em uma faixa de frequência específica em vez de promover variação da energia da radiação eletromagnética. Assim, o espectrômetro de transformada de Fourier pode produzir o mesmo tipo de espectro de um espectrômetro convencional, mas em intervalo de tempo muito mais curto (JAGGI; VIJ, 2006).

### *3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)*

Os materiais sintetizados foram caracterizados morfológicamente por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Essa técnica permite analisar a estrutura morfológica do sólido bem como detalhes micro e nanoestruturais da topologia da superfície e sua composição. A técnica consiste na incidência de um feixe de elétrons altamente energéticos que interagem com a amostra. A energia dissipada oriunda da interação dos feixes de luz com o material promove a geração de sinais na superfície da amostra (elétrons secundários e refletidos) que geram imagens com as características estruturais intrínsecas da amostra. O MEV quando acoplado à Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) na câmara da amostra, permite além da morfologia obter de forma rápida a identificar os elementos químicos presentes em uma amostra sólida em escala micrométrica ou mesmo manométrica (REIMER, 1984).

### *3.3.4 Reflectância Difusa (DRS) acoplado ao espectrofotômetro UV-vis.*

A técnica conhecida como Reflectância Difusa acoplada ao espectrômetro UV-vis. permite avaliar a estrutura eletrônica dos filmes sintetizados. Proposta por Kubelka e Munk, essa técnica originalmente prevê um modelo que descrevesse o comportamento da luz viajando dentro de um espécime de espalhamento de luz (YANG, KRUSE, 2004). No entanto, este modelo é válido quando o tamanho da partícula é comparável ou menor que o comprimento de onda da luz incidente, e a reflexão difusa não mais permite separar as contribuições de reflexão, refração e difração, isto é, ocorre dispersão. Dessa forma no limite para uma amostra infinitamente espessa, a espessura e o suporte delas não irão impactar no valor da reflectância (R). Logo, a equação de Kubelka-Munk para um comprimento de onda qualquer está mostrado na Equação 5 (MORALES; MORA; PAL, 2007).

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \equiv F(R_{\infty}) \quad (5)$$

Onde: (K e S) são os chamados coeficientes de espalhamento e absorção K-M;  $F(R_{\infty})$  é a chamada função de remissão ou Kubelka-Munk, com  $R_{\infty} = R_{\text{amostra}} / R_{\text{padrão}}$  (TORRENT; BARRÓN, 2002).

Atrelado ao Kubelka-Munk que descreve a reflectância difusa, Wood-Tauc prevê os espectros de absorção e, assim, os espectros são relatados em comprimento de onda de luz, ao contrário de sua energia, de modo que a Equação 6 pode ser utilizada, levando em consideração as devidas correções das unidades convencionais de comprimento de onda (nm) em energia de banda (eV) (CHEN; DINH; MILLER, 2013). Desta forma, torna-se possível determinar as energias de *band gap* dos semicondutores sintetizados a partir do gráfico de Wood-Tauc que se fundamenta conforme mostra a Equação 7 (TAUC, 2012).

$$h\nu \text{ (eV)} = \frac{1240 \text{ (eV nm)}}{\lambda \text{ (nm)}} \quad (6)$$

$$\alpha h\nu = A_1 (h\nu - E_g)^{n_1/2} \quad (7)$$

Onde: (h) é a Constante de Planck; ( $\nu$ ) a frequência da radiação incidente; ( $\lambda$ ) o comprimento de onda da radiação incidente; o produto (Constante de Planck x velocidade da luz) é igual a 1240; ( $\alpha$ ) é o coeficiente de absorção; ( $A_1$ ) é uma constante de proporcionalidade; ( $E_g$ ) é a energia de *band gap* e ( $n_1$ ) é a ordem da transição em um semicondutor ( $n_1 = 1$  para transições diretas e  $n_1 = 4$  para transições indiretas) (TAUC, 2012).

### 3.4 Testes fotoeletroquímicos

Para realização dos testes fotoeletroquímicos, foi adicionado uma fita de cobre aos fotoanodos sintetizados, de modo que propicie um contato metálico durante as medidas. Os testes foram realizados no potenciostato AUTOLAB PGSTAT 128 N, acoplado ao *Software* NOVA® 2.0.1 *copyright* 2016, Metrohm Autolab B.V. Dentre as análises, destacam-se a voltametria cíclica e linear, cronopotenciometria, cronoamperometria, medidas de impedância eletroquímica. Os testes foram realizados em uma configuração que requer uso de três eletrodos: o eletrodo de referência (RE) que será

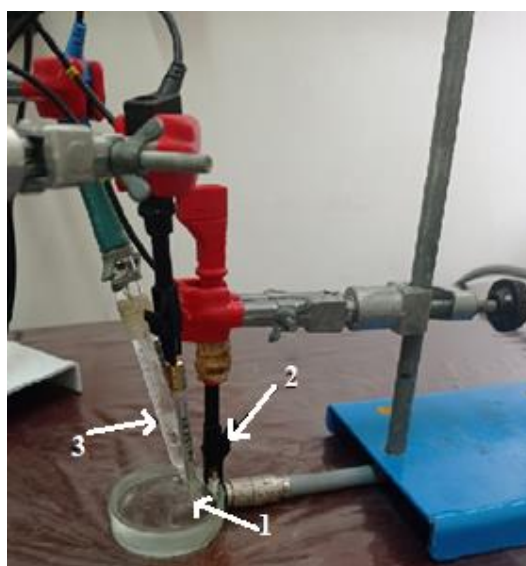
o cloreto de prata Ag/AgCl (3,0 M KCl), o eletrodo de trabalho (WE) e o contraeletrodo (CE) de Platina (Pt). Uma lâmpada de Xe (100 mW cm<sup>2</sup>,  $\lambda > 400$  nm, A.M 1,5G) foi usada como fonte de radiação para excitação do fotoanodo. A utilização da incidência de luz artificial simula o espectro da luz solar. Como eletrólito, utilizou-se diferentes soluções salinas como sulfito de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>); sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>) de sódio, ambos a 1M para análises dos filmes sintetizados e utilizados como fotoanodos. Para converter o potencial aplicado ( $E_A$ ) em V vs. Ag/AgCl para RHE, usou-se a Equação 8, onde  $E_{Ag/AgCl}^0$  (KCl 3M) = 0,197 a 25 °C:

$$E_{RHE} = (E_A + E_{Ag/AgCl}^0) + (0,059 \cdot pH) \quad (8)$$

### 3.5 Caracterizações fotoeletroquímicas dos fotoanodos

A Figura 6 mostra a configuração da célula fotoeletroquímica construída em laboratório e utilizada nas caracterizações fotoeletroquímicas em arranjo de único compartimento. Nela além dos eletrodos é possível visualizar a utilização de uma placa de Petri (célula que continha o eletrólito, além dos eletrodos mergulhados); a lâmpada de Xe (luz simulada), além de todo aparato mecânico utilizado.

**Figura 6 – Configuração da célula fotoeletroquímica utilizada nos experimentos em arranjo de único compartimento (CE<sup>1</sup>; WE<sup>2</sup>; RE<sup>3</sup>)**



<sup>1</sup>Contraeletrodo (Pt); <sup>2</sup>Eletrodo de Trabalho; <sup>3</sup>Eletrodo de Referência (Ag/AgCl 3M)

Fonte: O autor, 2021.

### 3.5.1 Voltametria Cíclica e Linear

A voltametria é uma técnica que permite avaliar a relação entre a voltagem, a densidade de corrente e o tempo em uma célula eletroquímica. Na voltametria linear aplica-se um potencial no eletrodo de trabalho que é varrido em uma única direção, iniciando no potencial inicial ( $t = 0$ ) e terminando no potencial final ( $t = t_f$ ). Já na voltametria cíclica (dupla varredura linear de potencial em relação ao tempo), a direção do potencial é invertido ao final da primeira varredura. Uma grande vantagem da voltametria cíclica é que com ela permite-se avaliar o produto da reação redox que ocorreu na primeira etapa de varredura (ida), pode ser avaliado novamente na varredura reversa (volta). As medidas foram realizadas com velocidade de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$  no intervalo de  $-0,6$  a  $0,6\text{V}$ . Para cada amostra analisada, fez-se cinco varreduras tanto no escuro (*dark*) quanto na luz incidindo no filme por trás (*backside*).

### 3.5.2 Cronoamperometria

A Cronoamperometria é uma técnica eletroquímica na qual aplica-se ou não um potencial externo em função do tempo, resultando na amperagem que mostra de forma escalonada picos no escuro que se diferem dos picos frente uma excitação luminosa. Para realização da cronoamperometria de potencial controlado, são necessários voltametrias cíclicas a fim de determinar o potencial de redução dos analitos. Os testes foram feitos no escuro e sob incidência de luz *backside* nos potenciais de  $0\text{V}$  e  $0,6\text{V}$ . O tempo total estimado para o teste foi de 700 segundos em intervalos intercalados de luz acesa e apagada, dando início ao procedimento com a luz apagada. O teste também permite avaliar a estabilidade do fotoanodo sintetizado além da recombinação de cargas. Dessa forma, para análise de estabilidade avaliaram-se os filmes em 7200 segundos (2 horas) cada.

### 3.5.3 Potencial de Circuito Aberto (OCP)

As análises foram feitas na ausência de aplicação de potencial externo ( $0\text{V}$ ), sob incidência de luz *backside* e, permite medir a fotovoltagem do semicondutor ( $V_{\text{PH}}$ ). O tempo total estimado para o teste foi de 1500 segundos em intervalos intercalados de luz acesa e apagada, dando início ao experimento com a luz apagada. O potencial  $V$  vs. RHE é medido em função do tempo e relaciona-se com a voltagem gerada pelas cargas do semicondutor. A diferença de potencial do OCP na ausência e presença de luz

corresponde à fotovoltagem do semicondutor que é uma medida da separação de cargas do material. As medidas de OCP permitem também identificar se o fotoeletrodo é do tipo-n ou tipo-p. Dessa forma, quando a medida feita pelo OCP se desloca para potenciais mais positivos (anódicos), tem-se que a condutividade do semicondutor é do tipo-p. Caso ocorra o contrário, a condutividade é do tipo-n (CHEN; DINH; MILLER, 2013).

#### 3.5.4 Impedância Potenciostática e modelo Mott-Schottky

A impedância Potenciostática é uma técnica que permite avaliar dentre outras características a resistência associada à transferência de cargas ( $R_{TC}$ ) e, por meio de um circuito equivalente obter o diagrama de *Nyquist*, quantificar essa resistência. Por meio do circuito equivalente é possível verificar a resistência do meio ( $R_s$ ), a qual está relacionada com o eletrólito, ao substrato utilizado (FTO) bem como às conexões dos fios. Os testes de impedância potenciostática foram prosseguidos na ausência e presença de luz *backside* em dois potenciais aplicados distintos 0V e 0,6V. Além deles, utilizou-se o modelo de *Mott-Schottky* para os filmes puros, com objetivo de determinar o potencial de *flatband* das amostras. Os testes foram realizados na frequência de 1 e 100 Hz em  $Na_2SO_4$  1M.

#### 3.5.5 Parâmetro fotoeletroquímico: *half-cell solar-to-hydrogen conversion efficiency (HC-STH)*

Em um de seus trabalhos, Hisatomi, Kubota e Domen (2014) propõe o cálculo da eficiência de conversão de luz solar em hidrogênio (STH, do inglês *solar-to-hydrogen conversion efficiency*) que permite ser utilizado como comparativo frente as atividades fotoeletroquímicas dos diversos semicondutores encontrados na literatura. A eficiência STH é definida como sendo a quantidade de energia química produzida dividido pela quantidade de energia solar da luz incidente (SHI *et al.*, 2015). A energia solar que entra é a densidade de potência da radiação incidente ( $P_{total}$  em  $mW\ cm^{-2}$ ) multiplicada pela área iluminada do eletrodo ( $cm^2$ ). Dessa forma, uma maneira possível de se calcular a energia química produzida em uma célula fotoeletroquímica é pela determinação da densidade de corrente ( $J$ ,  $mA\ cm^{-2}$ ) em condições de curto-circuito (potencial zero) gerada pela célula através de medidas de densidade de corrente em função do potencial (Equação 9) (HISATOMI; KUBOTA; DOMEN, 2014):



$$STH = \left[ \frac{J(\text{mA cm}^{-2}) \cdot (1,23 \text{ V}) \cdot \eta_F}{P_{\text{total}}(\text{mW cm}^{-2})} \right] \quad (9)$$

Portanto, pela Equação 9, o potencial termodinâmico para a clivagem da água é de 1,23 V a 25 °C e  $\eta_F$  é a eficiência faradaica de produção de H<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub>, além de ser válida apenas se a estequiometria de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> forem confirmadas na ausência de agentes de sacrifício. Como o trabalho se resume em testes feitos para construção de fotoanodos em arranjo de um compartimento com três eletrodos, o produto do potencial pela a densidade de fotocorrente pode expressar a eficiência de conversão solar da semi-célula (HC-STH, do inglês *half-cell solar-to-hydrogen conversion efficiency*). Assim, a eficiência de energia solar do fotoanodo pode ser estimada conforme a Equação 10. Para o fotocátodo se dá de forma análoga (Equação 11) (HISATOMI; KUBOTA; DOMEN, 2014):

$$HC - STH = \left[ \frac{|J(\text{mA cm}^{-2})| \cdot (E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}(\text{V}) - E_{\text{RHE}}(\text{V}))}{P_{\text{total}}(\text{mW cm}^{-2})} \right] \quad (10)$$

$$HC - STH = \left[ \frac{|J(\text{mA cm}^{-2})| \cdot (E_{\text{RHE}}(\text{V}) - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}(\text{V}))}{P_{\text{total}}(\text{mW cm}^{-2})} \right] \quad (11)$$

Na qual  $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$  e  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}$  representam os potenciais termodinâmicos de evolução de O<sub>2</sub> (+1,23 V vs. RHE) e H<sub>2</sub> (0 V vs. RHE), respectivamente.

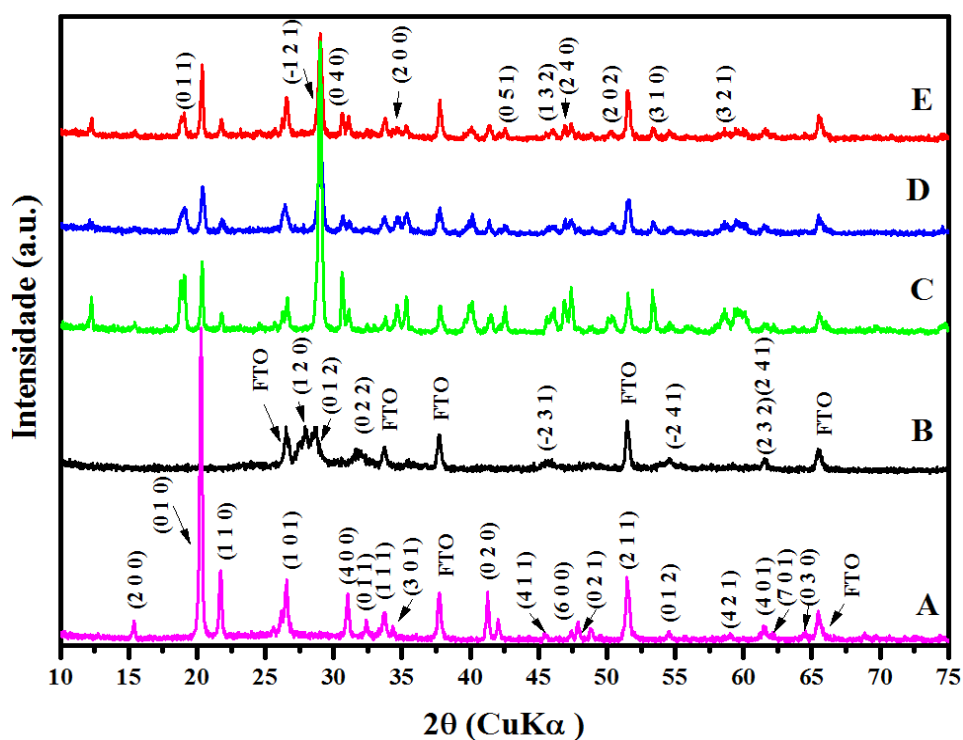


## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Difratometria de Raios-X (DRX)

O  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  apresenta diversas estruturas cristalinas, podendo apresentar polimorfismo sobretudo pelas condições da rota sintética para produção. Conforme Cai *et al.* (2018) e Han *et al.* (2018), as fases monoclinicas e tetragonais ocorrem com maior frequência e demonstram melhores desempenhos fotocatalíticos na região do visível. Em outro estudo, Salazar-Pérez *et al.* (2005) mostra como a temperatura de calcinação influencia na formação das fases de interesse. A seguir, tem-se as Figuras 7 e 8 com os difratogramas obtidos para as amostras estudadas.

**Figura 7 – Padrão de DRX dos filmes puros (A e B) e heterojunções (C, D e E)**

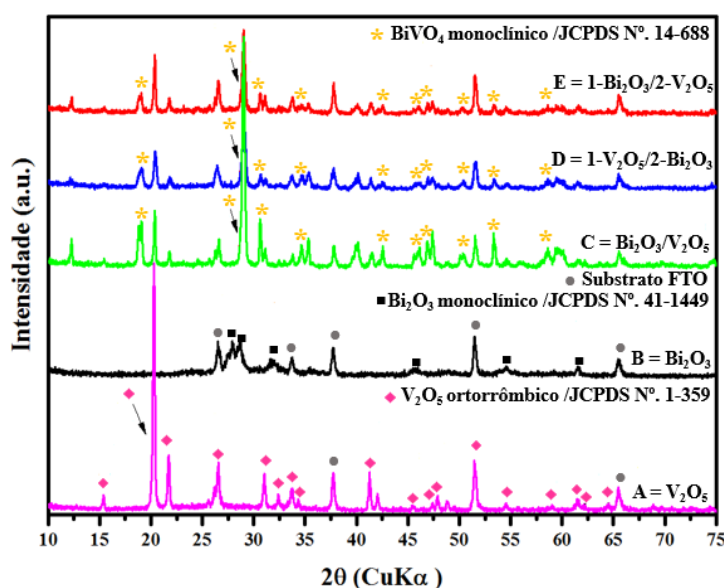


Fonte: O autor, 2021.

Por meio de análises com o *software Search Match* constatou-se a presença da fase monoclinica para o  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  indexada como JCPDS N°. 41-1449; ortorrômbica para o  $\text{V}_2\text{O}_5$  indexada como JCPDS N°. 1-359, para as amostras puras. Já nas heterojunções a surpresa se deu pela presença da fase monoclinica na formação de um composto novo, o  $\text{BiVO}_4$ , indexado como JCPDS N°. 14-688 conforme mostrado na Figura 8. Neste ponto,

vale ressaltar que o método para fabricação do  $\text{BiVO}_4$  se dá de forma diferente como mostra Zhang e colaboradores (2006). O  $\text{BiVO}_4$  formou-se de forma indireta e a partir da reação entre  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Lopes *et al.* (2017) afirma que quando se trabalha em condições adequadas de sínteses é possível observar o crescimento de nanopartículas de  $\text{BiVO}_4$  em uma superfície de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  como precursor.

**Figura 8 – Padrão de DRX dos filmes com identificação das fases formadas**



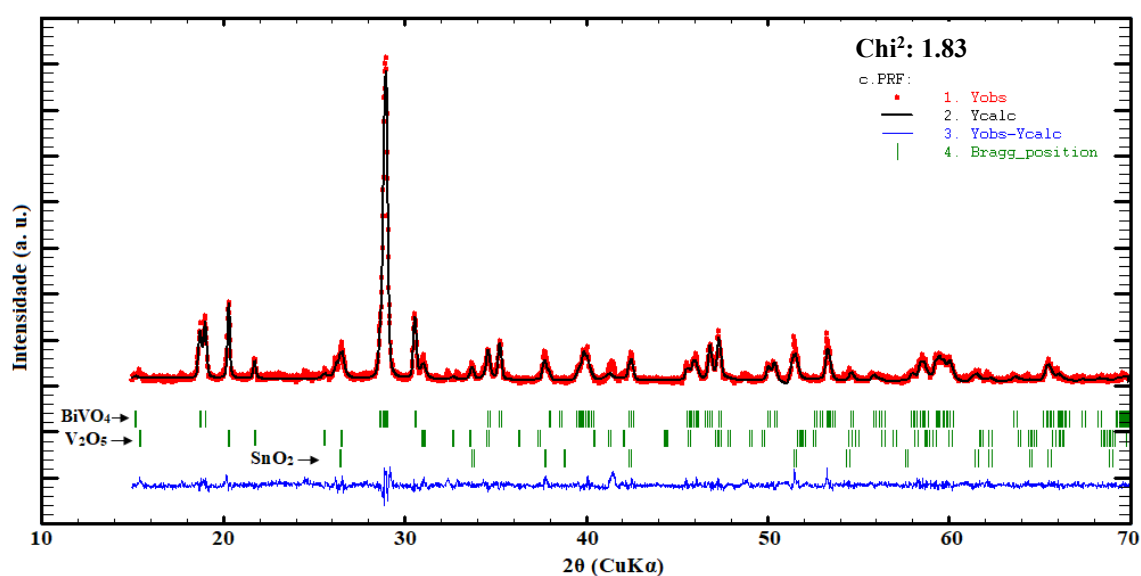
Fonte: O autor, 2021.

As Figuras 7 e 8 mostram os padrões DRX para os materiais puros ( $A = \text{V}_2\text{O}_5$  e  $B = \text{Bi}_2\text{O}_3$ ) como também para as heterojunções ( $C = \text{Bi}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ ;  $D = 1-\text{V}_2\text{O}_5/2-\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $E = 1-\text{Bi}_2\text{O}_3/2-\text{V}_2\text{O}_5$ ). Os máximos de difração observados na Figura 7A em torno de  $37,8^\circ$  e  $65,5^\circ$   $2\theta$  e na Figura 7B em  $26,7^\circ$ ;  $33,7^\circ$ ;  $37,6^\circ$ ;  $51,5^\circ$  e  $65,6^\circ$   $2\theta$ , estão associados ao substrato FTO. Ainda pela Figura 7B, como mostra um estudo recente de Liang e Chou (2020) os planos cristalográficos (1 2 0), (0 1 2) e (0 2 2) estão associados à estrutura monoclinica do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ) e pela Figura 7C, 7D e 7E os planos (0 1 1), (-1 2 1), (0 4 0) e (2 0 0) comumente observados para a fase monoclinica do  $\text{BiVO}_4$ .

Após a análise qualitativa pelo *software Search Match* com obtenção das fases monoclinicas para o  $\text{BiVO}_4$ , ortorrômbica para o  $\text{V}_2\text{O}_5$  e tetragonal para o substrato FTO ( $\text{SnO}_2$ ); com auxílio da interface que contém o banco de dados da estrutura do cristal formado (*American Mineralogist Crystal Structure Database*) e utilizando o outro *software FullProf Suite ToolBar*, foi possível realizar o refinamento de *Rietveld* para

obtenção da análise quantitativa dos filmes formados pelas heterojunções. Dentre os parâmetros refinados destacam-se: o fator de escala, o *background*, constantes de rede de deslocamento, parâmetros de meia largura de perfil (*u*, *v* e *w*), parâmetros de deslocamento anisotrópico, parâmetros de rede, fator de anisotropia de deformação, orientação preferencial, ocupação e posições funcionais atômicas.

**Figura 9 – Refinamento de *Rietveld* dos padrões DRX para heterojunções**



Fonte: O autor, 2021.

Os ajustes dos padrões de pico foram feitos por meio da função Pseudo-Voigt, com ângulos variando entre  $\theta_{\min} = 5,0^\circ$  a  $\theta_{\max} = 75,0^\circ$  e passo de  $0,02^\circ$   $2\theta$ . O tipo de fundo utilizado foi para um polinômio com seis coeficientes com formato X,Y,SIGMA (XYDATA) e radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda=1,54056$  Å). Nas fases, foram adicionadas as três correspondentes e na contribuição para os padrões feito a modificação para a função Pseudo-Voigt. Na simetria fez-se a correção do grupo espacial e habilitou o botão de operador automático. Dessa forma, deram-se início aos refinamentos acima supracitado, com sistema operacional de cinco ciclos na sequência: 1º fundo; 2º instrumental; 3º perfil (*w*, *Eta\_0*, *x*, parâmetros de rede, *u* e *v*, respectivamente); 4º refinamento das posições seguido do refinamento das posições anisotrópicas. Para cada refinamento o programa era acionado para rodar até obter o ajuste final como mostra a Figura 9. Por fim, nos resultados habilitou o resumo dos parâmetros refinados, com dados coletados e dispostos na Tabela 3.

**Tabela 3 – Dados cristalográficos dos filmes obtidos pelo refinamento de *Rietveld***

Amostra*	1	2	3
Fase	BiVO <sub>4</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SnO <sub>2</sub> (FTO)
Grupo espacial	I 1 1 2/b	P m m n	P 42/m n m
Sistema cristalino	monoclínico	ortorrômbico	Tetragonal
a (Å)	5,18129	11,52357	4,76866
b (Å)	5,09210	3,51882	4,76866
c (Å)	11,69645	4,37284	3,19919
$\alpha$ (°)	90,00000	90,00000	90,00000
$\beta$ (°)	90,00000	90,00000	90,00000
$\gamma$ (°)	90,36014	90,00000	90,00000
d (g cm <sup>-3</sup> )	7,737	3,030	8,662
V (Å <sup>3</sup> )	308,589	177,316	72,750
Fração (%)	47,99	40,19	11,82
R <sub>F</sub>	3,71	8,88	39,6
R <sub>B</sub>	4,25	15,4	37,3

\*Onde: (a, b, c,  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ) são os parâmetros de rede, (d) a densidade, (V) o volume; fração do volume ocupacional em %; R<sub>F</sub> = *factor* e R<sub>B</sub> = *Bragg factor*

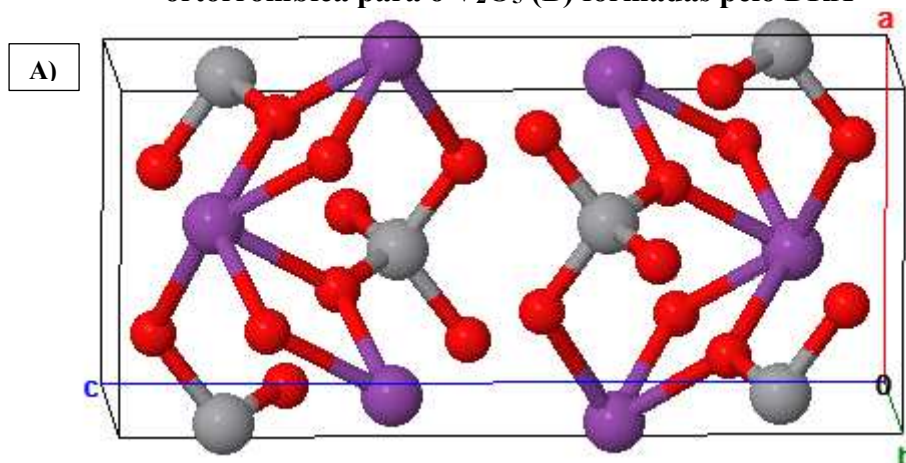
Fonte: O autor, 2021.

Pela análise quantitativa nota-se que a amostra do filme obtido pela heterojunção continha basicamente as estruturas monoclínica relativa ao BiVO<sub>4</sub> e ortorrômbica para o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; uma vez que a fração do volume ocupacional obtido para as células unitárias (Figura 10) foram de 47,99 e 40,19 %, respectivamente. Já que os 11,82 % estão relacionados com o substrato de FTO utilizado.

Conforme a Tabela 3, nota-se uma pequena distorção angular na direção  $\vec{z}$  com  $\gamma$  igual a 90,36014° para o BiVO<sub>4</sub>. Para os outros parâmetros de rede angular todos se encontram na direção perpendicular  $\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}$ . Além disso, as ligações entre os átomos são mais curtas em ‘a’ e ‘b’ para o BiVO<sub>4</sub> e em ‘b’ e ‘c’ para o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. R<sub>F</sub> e R<sub>B</sub> trazem informações quanto ao ajuste do modelo estrutural e observando os valores obtidos, foram melhores para o BiVO<sub>4</sub>. O fator de perfil, R<sub>P</sub> foi de 12,6; o fator de perfil ponderado, R<sub>WP</sub> resultou em 17,5 e o fator de perfil ponderado esperado, R<sub>EXP</sub> estabilizou em 12,9

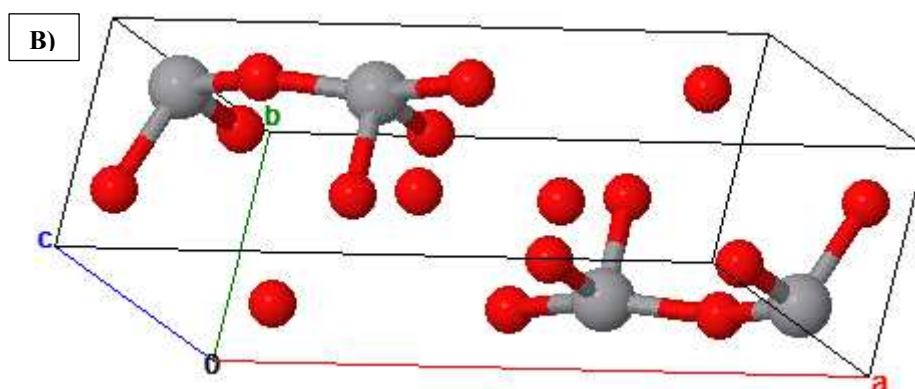
(depende da quantidade do número de parâmetros refinados). Para uma qualidade de melhor refinamento, espera-se que o  $R_p$  e  $R_{WP}$  sejam o mais próximo de zero e  $R_{EXP}$  de um. Um outro parâmetro que mede a qualidade do ajuste é o S, que se dá pela razão do  $R_{WP}$  pelo  $R_{EXP}$ , neste caso resultando no valor de 1,35. Assim, à medida que se aumenta a quantidade de parâmetros refinados, a tendência é aproximar o valor de S cada vez mais de uma unidade (melhor ajuste). Por fim, o coeficiente de correlação resultou no valor de 1,83; mostrando que o ajuste não foi o melhor possível, entretanto aproximou muito da idealidade ( $\chi^2 = 1$ ). A Figura 10 mostra as estruturas cristalinas 3D das fases monoclinicas para o  $\text{BiVO}_4$  e ortorrômbica para o  $\text{V}_2\text{O}_5$ , sob uma perspectiva que permite melhor visualização das ligações entre os átomos; sendo: esferas lilás representando o bismuto (Bi); esferas em cinza o vanádio (V) e as esferas em vermelho os oxigênios (O).

**Figura 10 – Estruturas cristalinas 3D da fase monoclinica para o  $\text{BiVO}_4$  (A) e ortorrômbica para o  $\text{V}_2\text{O}_5$  (B) formadas pelo DRX**



Parâmetros de rede:  $a = 5.215 \text{ \AA}$ ;  $b = 5.084 \text{ \AA}$ ;  $c = 11.706 \text{ \AA}$  e  $\alpha = \beta = 90.000^\circ$  e  $\gamma = 90.394^\circ$

Fonte: Sleight *et al.*, 1979.



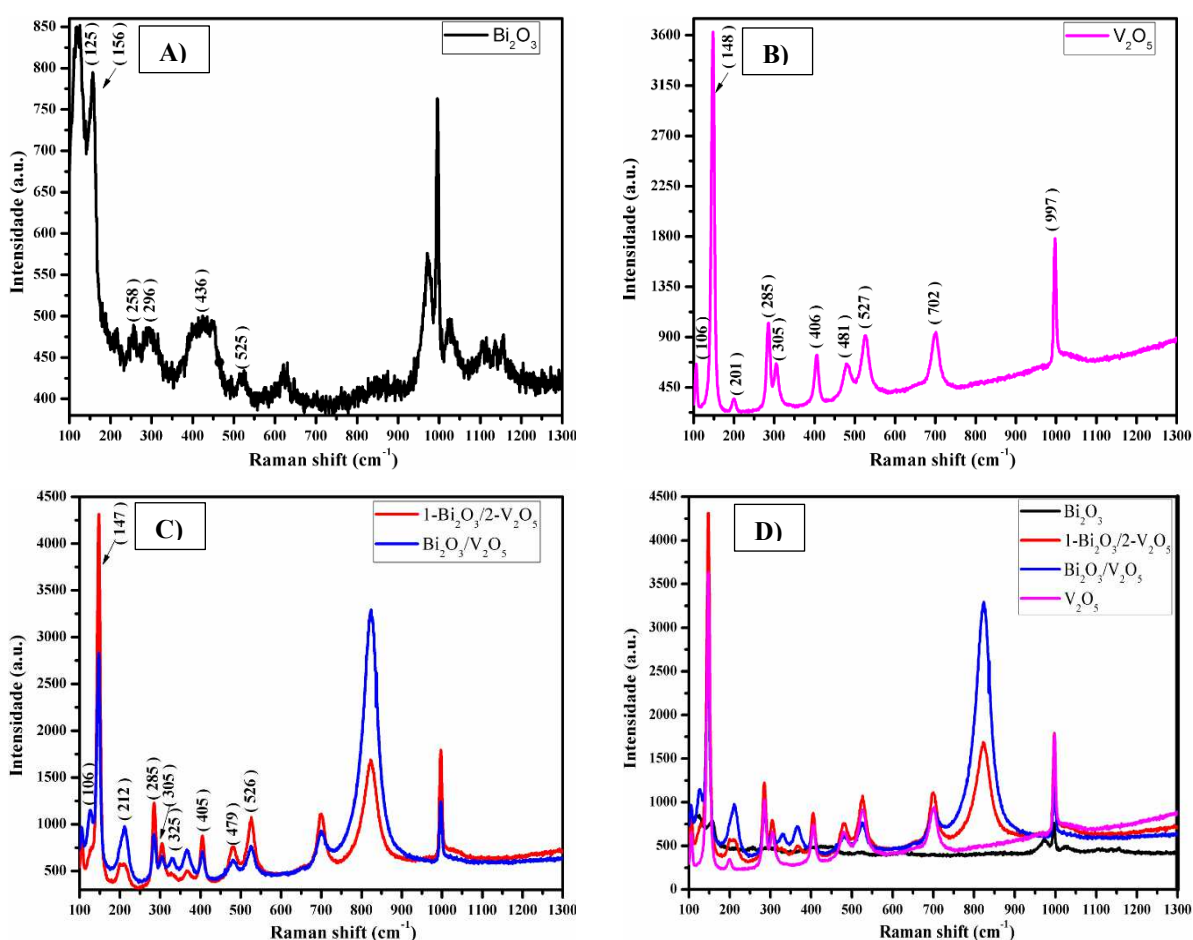
Parâmetros de rede:  $a = 11.544 \text{ \AA}$ ;  $b = 3.571 \text{ \AA}$ ;  $c = 4.383 \text{ \AA}$  e  $\alpha = \beta = \gamma = 90.000^\circ$

Fonte: Shklover *et al.*, 1996.

## 4.2 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram todos medidos na faixa de 100 a 1500  $\text{cm}^{-1}$  e nas imagens mostrados até 1300  $\text{cm}^{-1}$ , com amostras tratadas a 500 °C. Em um de seus estudos Salazar-Pérez *et al.* (2005) avaliou o comportamento Raman frente a temperatura de tratamento das amostras e segundo o autor e colaboradores, a 100 °C espera-se encontrar espectros vibracionais localizados entre 50 e 150  $\text{cm}^{-1}$ , região essa que expressa melhor atividade para o bismuto (Bi). Eles ainda vão além ao afirmar que as duas bandas iniciais, em relação ao bismuto, são indicativas da presença da estrutura romboédrica para o mesmo. Assim, à medida que se aumenta a temperatura novas bandas vão sendo formados no espectro, indicando que o tratamento térmico induz dois efeitos: uma oxidação seguida por uma transformação estrutural (SALAZAR-PÉREZ *et al.*, 2005).

**Figura 11 – Espectro Raman dos filmes puros (A e B) e heterojunções (C e D)**



Fonte: O autor, 2021.



As bandas observadas pelo Raman shift ( $\text{cm}^{-1}$ ) para o  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Figura 11A) e heterojunções (Figura 11C) estão em conformidade com as bandas propostas por Salazar-Pérez *et al.* (2005) que são típicas da estrutura  $\alpha$ -Bi (monoclínica) quando calcinado na faixa de 400-600°C (LIU *et al.*, 2016; SALAZAR-PÉREZ *et al.*, 2005).

De acordo com o espectro (Figura 11A) e também observado por Jalalah *et al.* (2015), nota-se também três bandas largas em 296, 436 e 525  $\text{cm}^{-1}$  atribuídos a Bi—O, além de outras três faixas agudas localizadas em 125, 156 e 258  $\text{cm}^{-1}$  atribuídos às vibrações de rede. Já as três últimas bandas observadas necessitam de pesquisas mais aprofundadas para melhor entendimento (JALALAH *et al.*, 2015).

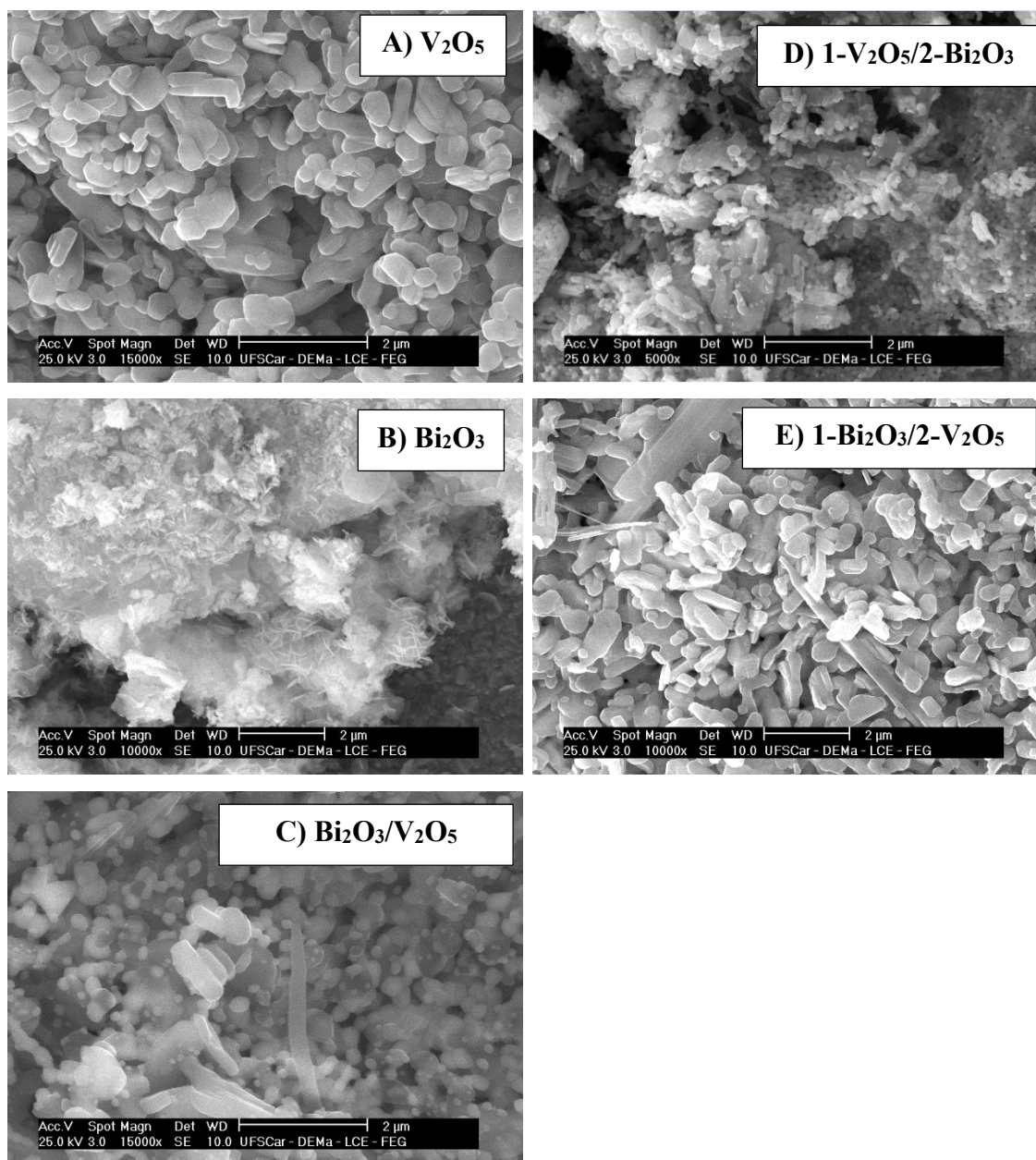
Todas as bandas observadas pelo espectro da Figura 11B para o  $\text{V}_2\text{O}_5$  estão em conformidade com o estudo de Abd-Alghafour *et al.* (2018) típico da estrutura ortorrômbica. A banda de alta frequência em 997  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao modo de alongamento do oxigênio terminal ( $\text{V} = \text{O}$ ), a qual se relaciona os alongamentos ligados às vibrações simétricas mais curtas entre o oxigênio e vanádio. A banda em 702  $\text{cm}^{-1}$  tem ligação com os oxigênios compartilhados nos cantos comuns às duas pirâmides (Figura 10B). Em 527  $\text{cm}^{-1}$  tem-se a banda atribuída à vibração de flexão das ligações com o oxigênio triplamente coordenado ( $\text{V}_3\text{—O}$ ). Em 285 e 406  $\text{cm}^{-1}$  tem-se as vibrações de flexão das ligações  $\text{V} = \text{O}$ . Posições das bandas em 305 e 481  $\text{cm}^{-1}$  atribuem-se às vibrações de flexão da ponte  $\text{V—O—V}$  e  $\text{V}_3\text{—O}$ . Por fim as bandas de espalhamento Raman de baixa frequência em 106 e 148  $\text{cm}^{-1}$  estão ligados intimamente com a estrutura em camadas (ABD-ALGHAFOUR *et al.*, 2018).

Como o espectro apresenta banda única em 702  $\text{cm}^{-1}$  limpa e pouco mais larga, tem-se a presença da fase  $\alpha$ - $\text{V}_2\text{O}_5$ . Quando o espectro do  $\text{V}_2\text{O}_5$  apresenta bandas próximas de 686 e 736  $\text{cm}^{-1}$  é característica típica do polimorfo  $\beta$ , que não é o caso. (BADDOUR-HADJEAN *et al.*, 2012).

### 4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As caracterizações morfológicas dos filmes por MEV de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , e das heterojunções dos materiais podem ser observadas na Figura 12. As análises de MEV dos filmes a 500 °C para  $\text{V}_2\text{O}_5$  (A);  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (B);  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$  (C); 1- $\text{V}_2\text{O}_5$ /2- $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (D); 1- $\text{Bi}_2\text{O}_3$ /2- $\text{V}_2\text{O}_5$  (E) mostram um aumento de magnitude de 15000x para (A e C); 10000x para (B e E) e 5000x para (D) na mesma escala de 2 $\mu\text{m}$ .

**Figura 12 – Imagens de MEV dos filmes puros (A e B) e heterojunções (C, D e E) após calcinação a 500 °C**



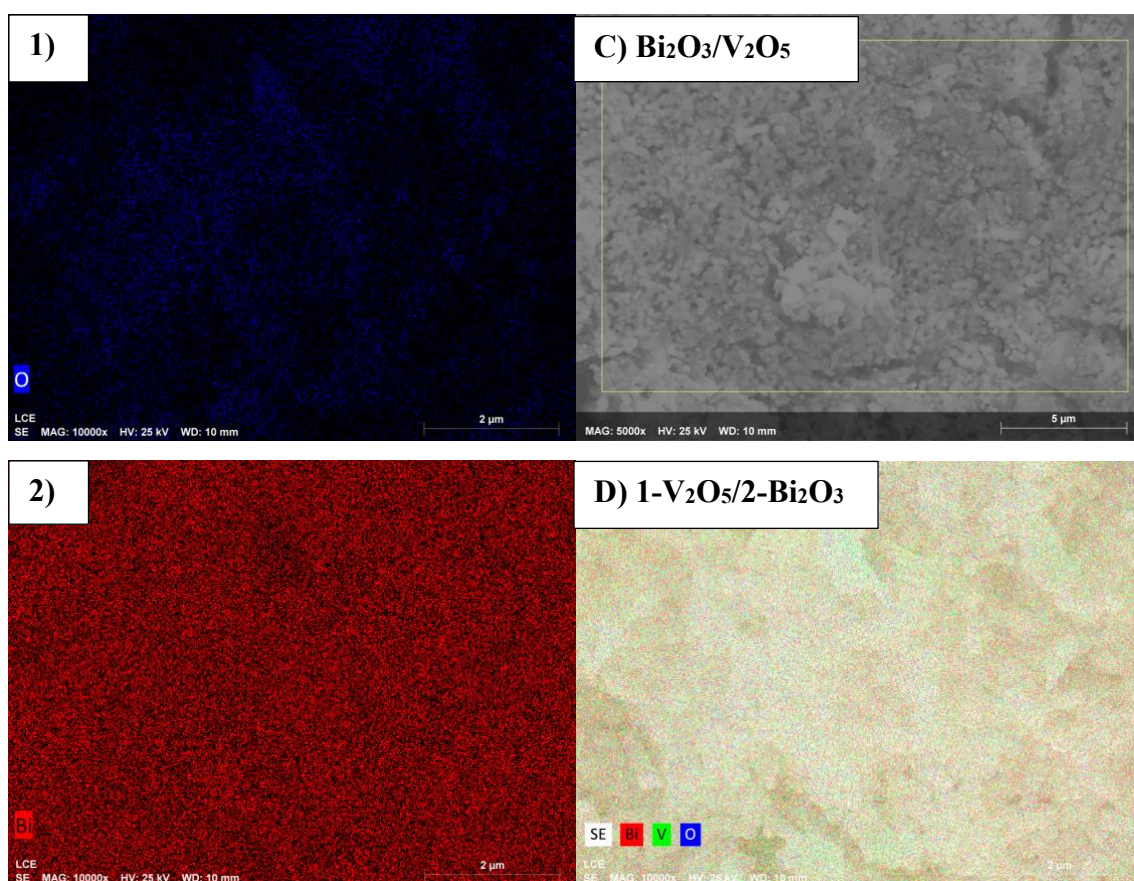
Na Figura 12A nota-se a presença de bastonetes para a estrutura do  $V_2O_5$  puro em direções e comprimentos diferentes. Pela Figura 12B tem-se uma estrutura levemente porosa nas regiões mais claras e nas regiões mais escuras aglomerados nanoestruturas com formatos irregulares. Para a Figura 12C observa-se a presença de bastonetes e pequenos aglomerados esféricos por toda a extensão do filme sintetizado (típico da estrutura observada para o  $BiVO_4$ ). Na Figura 12D nota-se também a presença de uma estrutura levemente porosa (regiões mais claras) com presença de estruturas em formato

bastonetes mais ao fundo (regiões mais escuras), com morfologia que análoga com a Figura 12B. Por fim, na Figura 12E, como o filme de  $V_2O_5$  está sobreposto ao filme de  $Bi_2O_3$ , era esperado que a morfologia se aproximasse mais da Figura 12A. As heterojunções mostradas nas Figuras 12C, 12D e 12E foram comprovadas pelo mapa composicional dos elementos constituintes da amostra pelo EDS (Figura 13).

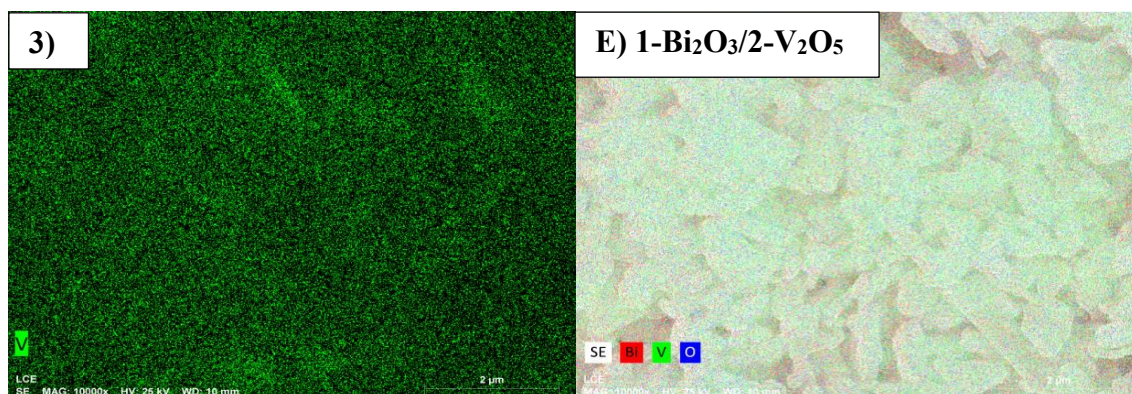
#### 4.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

As imagens obtidas pela espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) podem ser vistas na Figura 13. Observa-se que nas Figuras 13C, 13D e 13E os constituintes elementares mostrados nas Figuras 13-1, 13-2 e 13-3 estão por toda a extensão dos filmes formados de forma uniforme.

**Figura 13 - Mapeamentos elementares EDS (1, 2 e 3) e mapeamentos EDS para heterojunções (C, D e E)**

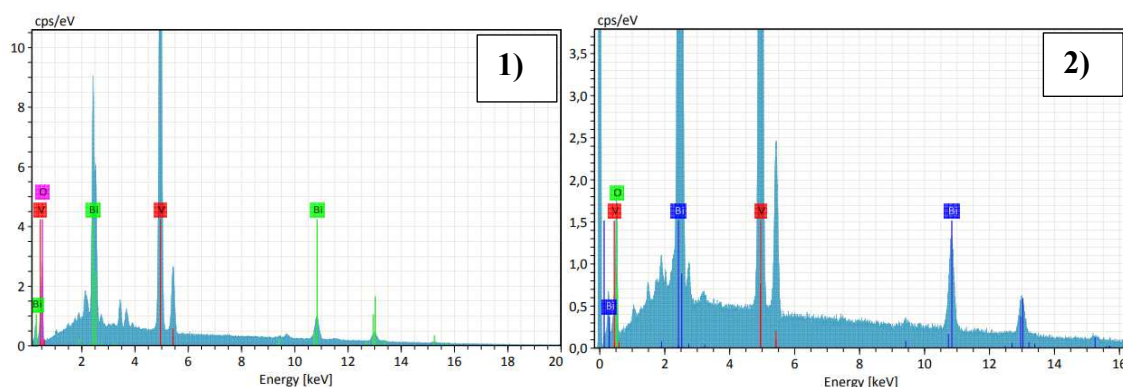






As porcentagens das frações em massa na Figura 13C são de 51,20; 41,48 e 7,32% para o vanádio (V), bismuto (Bi) e oxigênio (O), nesta ordem. Já para a Figura 13D os valores são de 37,91; 55,97 e 6,11% e para a Figura 13E 59,25; 30,32 e 10,43%, respectivamente. Na Figura 13C as proporções em massa do bismuto e vanádio se aproximam mais, justamente pelo fato do preparo dos filmes serem feitos de forma mista. Os resultados estão coerentes ao preparo dos filmes, já que na amostra da Figura 13D a camada de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  foi sobreposta à camada de  $\text{V}_2\text{O}_5$  e, pela Figura 13E, o inverso ocorre.

**Figura 14 – Espectros EDS para heterojunções 1- $\text{Bi}_2\text{O}_3/2\text{-V}_2\text{O}_5$  (1) e  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$  (2)**

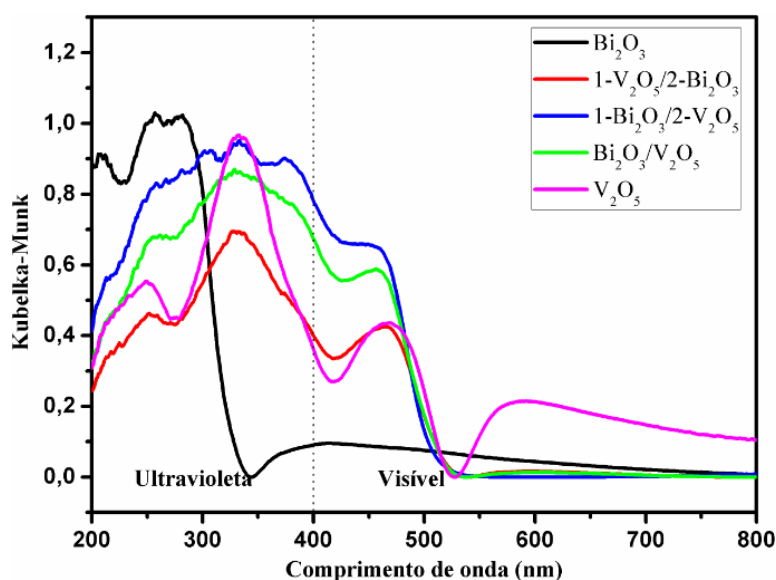


Na Figura 14 tem-se os espectros EDS das amostras 1- $\text{Bi}_2\text{O}_3/2\text{-V}_2\text{O}_5$  (1) e  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$  (2) obtidos das Figura 13C e Figura 13E, respectivamente. Pela Figura 14-1 observa-se que o filme de  $\text{V}_2\text{O}_5$  cobre a maior parte do filme de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e como no eixo 'y' temos a intensidade, nota-se que na Figura 14-2 os picos mais intensos relativos ao vanádio e bismuto estão em proporções mais equiparadas.

#### 4.5 Reflectância Difusa (DRS) acoplado ao espectrofotômetro UV-vis.

Pela reflectância difusa é possível avaliar o comportamento óptico dos filmes puros e heterojunções sintetizados. A Figura 15 mostra os espectros por eles obtidos.

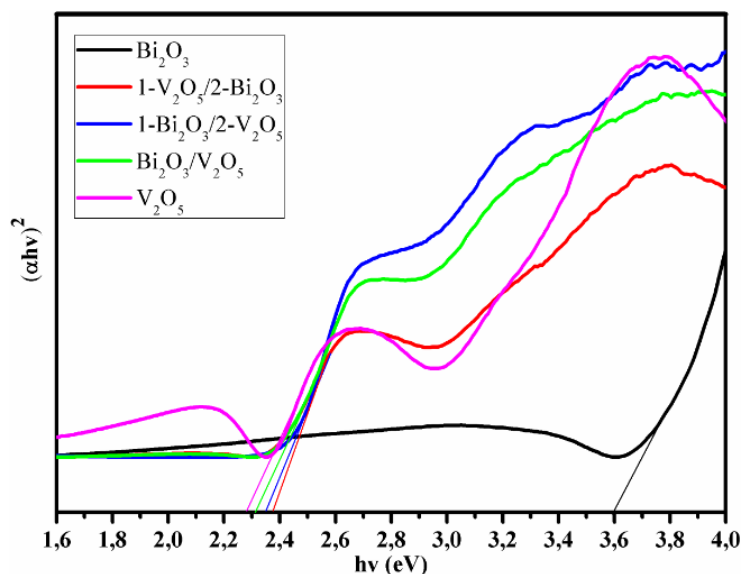
**Figura 15 – Espectros UV-vis. dos filmes puros e heterojunções**



Fonte: O autor, 2021.

Pelos espectros notam-se que os filmes de forma geral absorvem luz visível em uma extensa faixa de comprimento de onda. Observa-se ainda que o  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  puro apresenta espectro de absorção de aproximadamente 345 nm na região do ultravioleta e, após a heterojunção com o  $\text{V}_2\text{O}_5$  o espectro se prolonga próximo de 535 nm na região do visível, comprovando que o sistema melhora a absorção de luz visível, o que justifica a utilização nos processos fotoeletroquímicos.

Com posse dos resultados obtidos pela espectroscopia UV-vis. pela reflectância difusa e por meio da equação de Wood-Tauc, torna-se possível a construção do gráfico Wood-Tauc versus comprimento de onda (eV) para os filmes puros e heterojunções. A Figura 16 mostra o gráfico obtido e pela interpolação/extrapolação dos dados no eixo x obtém-se a energia de *band gap* quando  $y = 0$ . Dessa forma, pela Figura 16 é possível observar os valores de *band gap* para os filmes produzidos. O  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$  puros apresentaram *band gap* de aproximadamente 3,60 e 2,29 eV, nesta ordem. Já as heterojunções 1- $\text{V}_2\text{O}_5$ /2- $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 1- $\text{Bi}_2\text{O}_3$ /2- $\text{V}_2\text{O}_5$  e  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$  mostraram valores próximos de 2,35; 2,38 e 2,32 eV, respectivamente.

**Figura 16 – Wood-Tauc dos filmes puros e heterojunções**

Fonte: O autor, 2021.

Os valores das energias de *band gap* dos filmes puros e heterojunções estão dispostos na Tabela 4. Assim, observa-se que as heterojunções deslocaram os valores para os *band gap* quando comparado com os filmes puros, alterando suas propriedades eletrônicas. Nota-se ainda que o  $\text{BiVO}_4$  obtido a partir dos precursores  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$  com fase monoclinica comprovada pelo DRX e Raman, conforme Liang e colaboradores (2011) apresenta *band gap* próximo de 2,4 eV; valor esse que se aproxima dos *band gap* para as heterojunções obtidas pelos filmes produzidos (*band gap* com valores intermediários em relação aos filmes puros).

**Tabela 4 – Valores dos *band gap* dos filmes sintetizados**

Amostra	Filme (material)	Band gap (eV)
A	$\text{V}_2\text{O}_5$	2,29
B	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	3,60
C	$\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$	2,32
D	1- $\text{V}_2\text{O}_5$ ;2- $\text{Bi}_2\text{O}_3$	2,35
E	1- $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ;2- $\text{V}_2\text{O}_5$	2,38

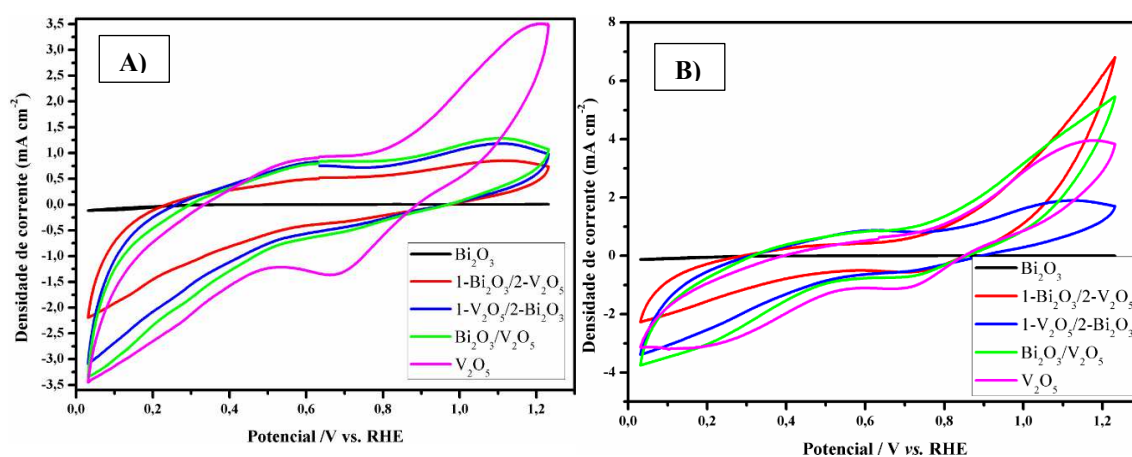
Fonte: O autor, 2021.

#### 4.6 Voltametria Cíclica, Voltametria Linear e HC-STH (%)

Os testes de voltametria cíclica foram realizados na ausência (*dark*) e presença (*backside*) de luz artificial de Xe, em um sistema de compartimento único

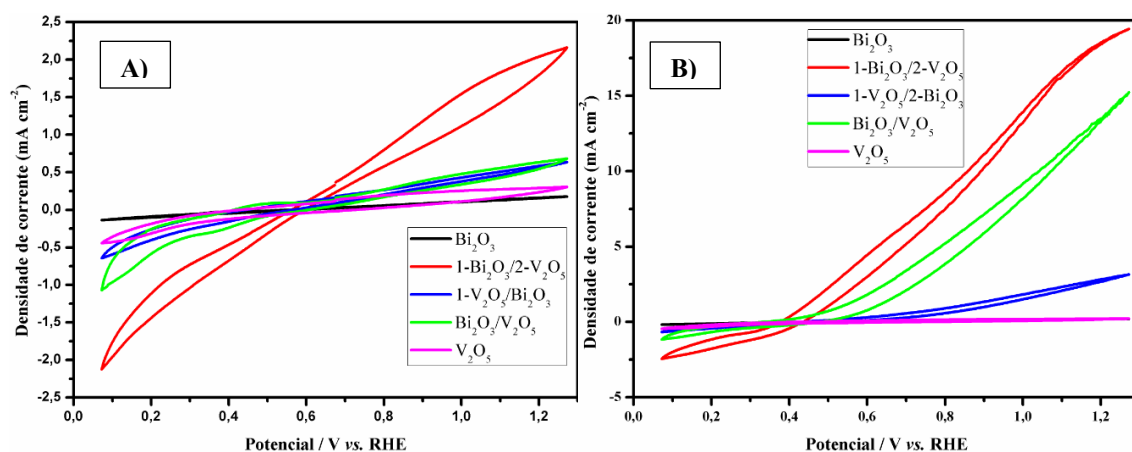
contendo  $\text{SO}_4^{2-}$ ;  $\text{HCO}_3^-$ ;  $\text{SO}_3^{2-}$  para avaliar os fotocátodos sintetizados. A luz *backside* é aquela em que a luz incidida no material se dá por trás do filme (material depositado). As Figuras 17, 18 e 19 mostram as densidades de correntes produzidas com os filmes preparados. Como se observa na Figura 17 nota-se que a amostra mais fotoativa é a  $1\text{-Bi}_2\text{O}_3/2\text{-V}_2\text{O}_5$  (voltamograma vermelho) seguida da amostra  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$  (voltamograma verde), uma vez que na presença de luz apresentaram maiores valores para a densidade de corrente de 6,81 e 5,46  $\text{mA cm}^{-2}$  a 1,23 V vs. RHE, respectivamente; apesar de no escuro a amostra de  $\text{V}_2\text{O}_5$  (voltamograma rosa) ter apresentado densidade de corrente de 3,48  $\text{mA cm}^{-2}$  a 1,23 V vs. RHE.

**Figura 17 – Voltametria cíclica com densidade de corrente vs. RHE em solução 1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ /pH=7,36 (A= dark; B= luz *backside*)**



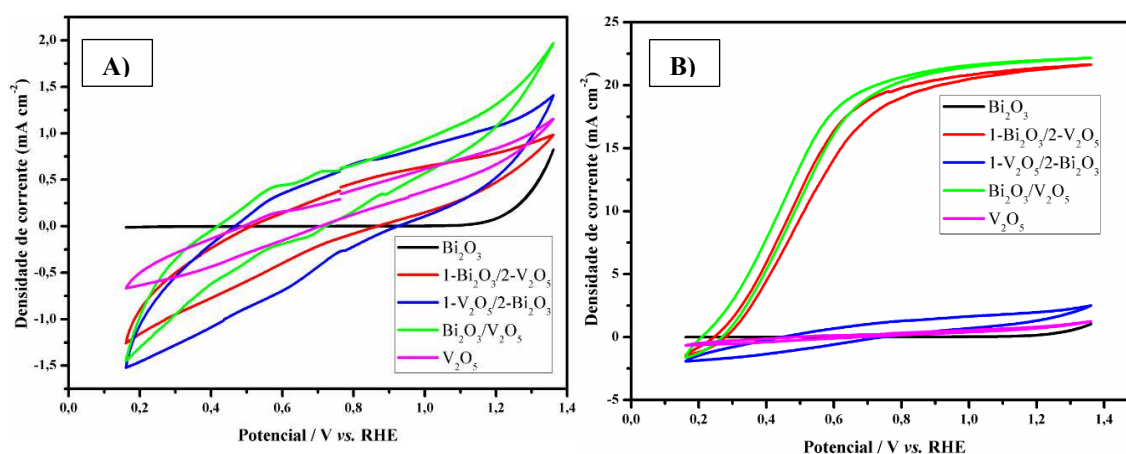
Fonte: O autor, 2021.

**Figura 18 – Voltametria cíclica com densidade de corrente vs. RHE em solução 1M  $\text{NaHCO}_3$ /pH=8,06 (A= dark; B= luz *backside*)**



Fonte: O autor, 2021.

**Figura 19 – Voltametria cíclica com densidade de corrente vs. RHE em solução 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>/pH=9,56 (A= *dark*; B= luz *backside*)**



Fonte: O autor, 2021.

Na Figura 18 a amostra mais fotoativa é a 1-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/2-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (voltamograma vermelho) também seguida da amostra Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (voltamograma verde), saindo 2,10 e 0,65 mA cm<sup>-2</sup> (Figura 18A) e chegando a 19,00 e 14,30 mA cm<sup>-2</sup> a 1,23 V vs. RHE (Figura 18B), nesta ordem. Por fim, analisando a Figura 19 percebe-se que as amostras 1-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/2-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> expressam de forma ainda mais significativa no eletrólito sulfito a fotoatividade da amostra resultante, produzindo densidade de corrente quando iluminada de 21,42 e 22,03 mA cm<sup>-2</sup> a 1,23 V vs. RHE, ou seja, aumento na fotoatividade de 26,12 e 15,51; respectivamente. Dessa forma, conclui-se que tanto a heterojunção com uma camada de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sobreposta à camada de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> quanto a heterojunção simples Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> satisfizeram a hipótese de que os materiais apresentam boa fotoatividade avaliada em três eletrólitos distintos, provavelmente pela formação do BiVO<sub>4</sub> após as heterojunções.

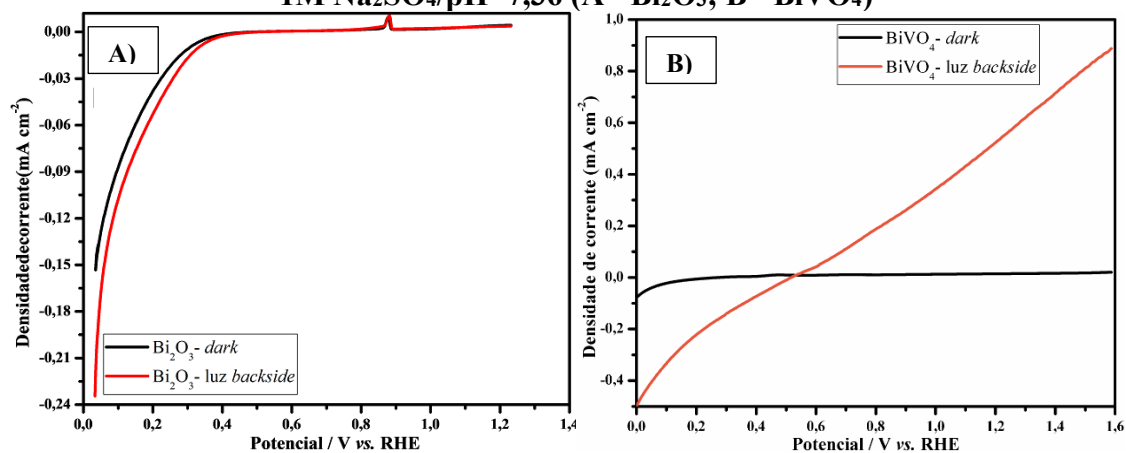
Foram realizados os testes de voltametria linear na ausência (*dark*) e presença (*backside*) de luz artificial de Xe, em um sistema de compartimento único no eletrólito Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M. Como pela análise de DRX e Raman constataram-se a presença da fase monoclinia para o BiVO<sub>4</sub>, foi feita uma comparação entre os voltamogramas para estes semicondutores puros como mostra a Figura 20.

Pela Figura 20 fica claro que o composto BiVO<sub>4</sub> produzido pela heterojunção entre o Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é mais fotoativo que o Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para o Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puro a 1,23 V vs. RHE (Figura 20A) a densidade de corrente fotoproduzida praticamente não é alterada quando



comparada na ausência de luz para o  $\text{BiVO}_4$  puro (Figura 20B), a fotocorrente passa de 0 V no escuro para 0,6 V a 1,23 V vs. RHE na presença de luz *backside*.

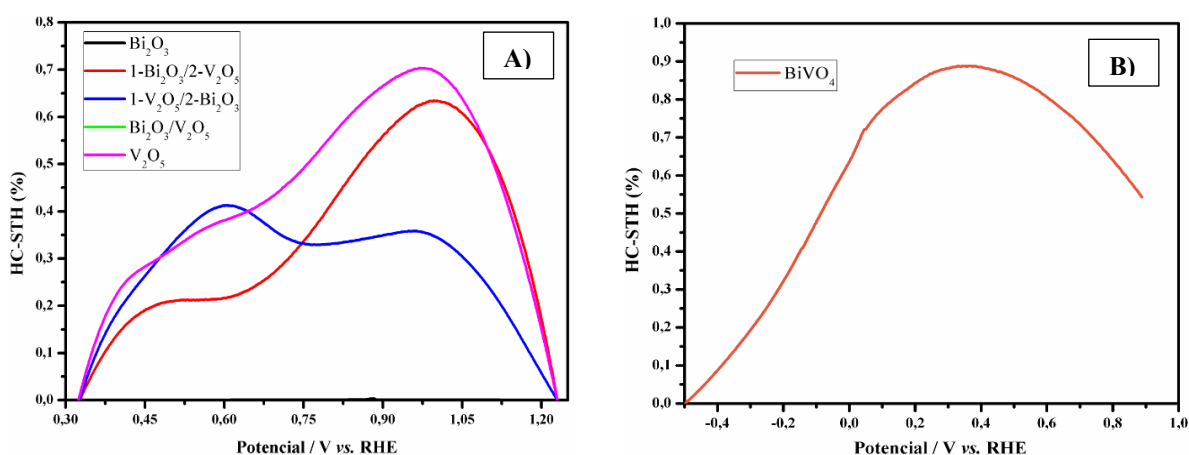
**Figura 20 – Voltametria linear com densidade de corrente vs. RHE em solução 1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ /pH=7,36 (A=  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ; B=  $\text{BiVO}_4$ )**



Fonte: O autor, 2021.

Com a finalidade de avaliar a eficiência de conversão de oxigênio na semi-célula fotoanódica, plotou-se os gráficos a seguir (Figura 21) para HC-STH (%) no eletrólito  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1M.

**Figura 21 – Eficiência de meia-célula para conversão de energia solar do fotoanodo no eletrólito  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (A=Puras e Heterojunções e B=  $\text{BiVO}_4$ )**



Fonte: O autor, 2021.

Como resultado, a eficiência da meia-célula para conversão da energia solar do fotoanodo em uma configuração de três eletrodos aumentou de forma significativa após a heterojunção (Figura 21A). Nota-se que a amostra pura de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  pura não pode tampouco ser observada pelo gráfico, no entanto, suas heterojunções se fizeram presentes.

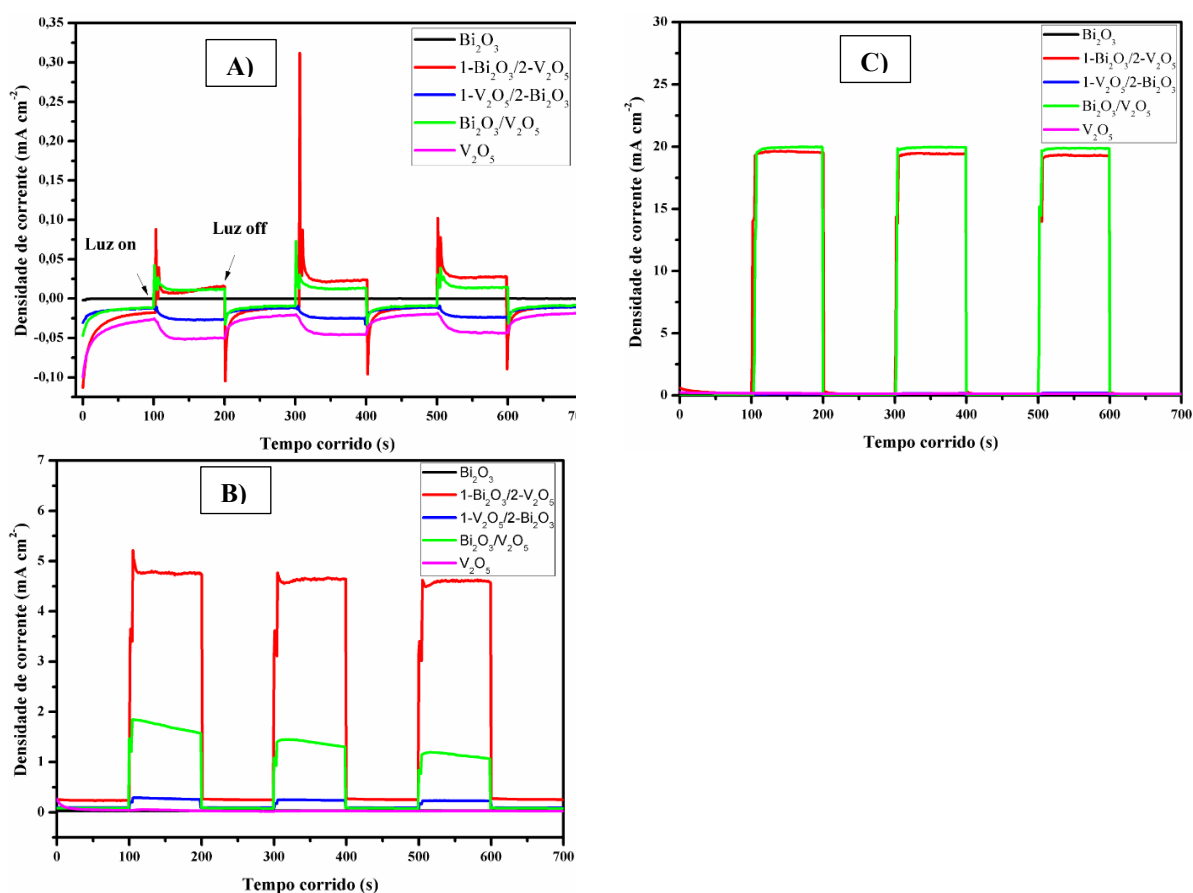
Ainda pela Figura 21A o filme de  $\text{V}_2\text{O}_5$  puro apresentou máximo de 0,71% HC-STH a 0,98 V *vs.* RHE; as heterojunções 1- $\text{Bi}_2\text{O}_3$ /2- $\text{V}_2\text{O}_5$  com máximo de 0,63% HC-STH a 1,00 V *vs.* RHE e 1- $\text{V}_2\text{O}_5$ /2-  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  com máximos de 0,41% e 0,35% a 0,60 e 1,00 V *vs.* RHE, respectivamente.

Apesar do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  puro não ter sido possível observar a evolução de  $\text{O}_2$ , com o  $\text{BiVO}_4$  pode-se perceber esta evolução, com máximo 0,89% a 0,37 V *vs.* RHE.

#### 4.7 Cronoamperometria

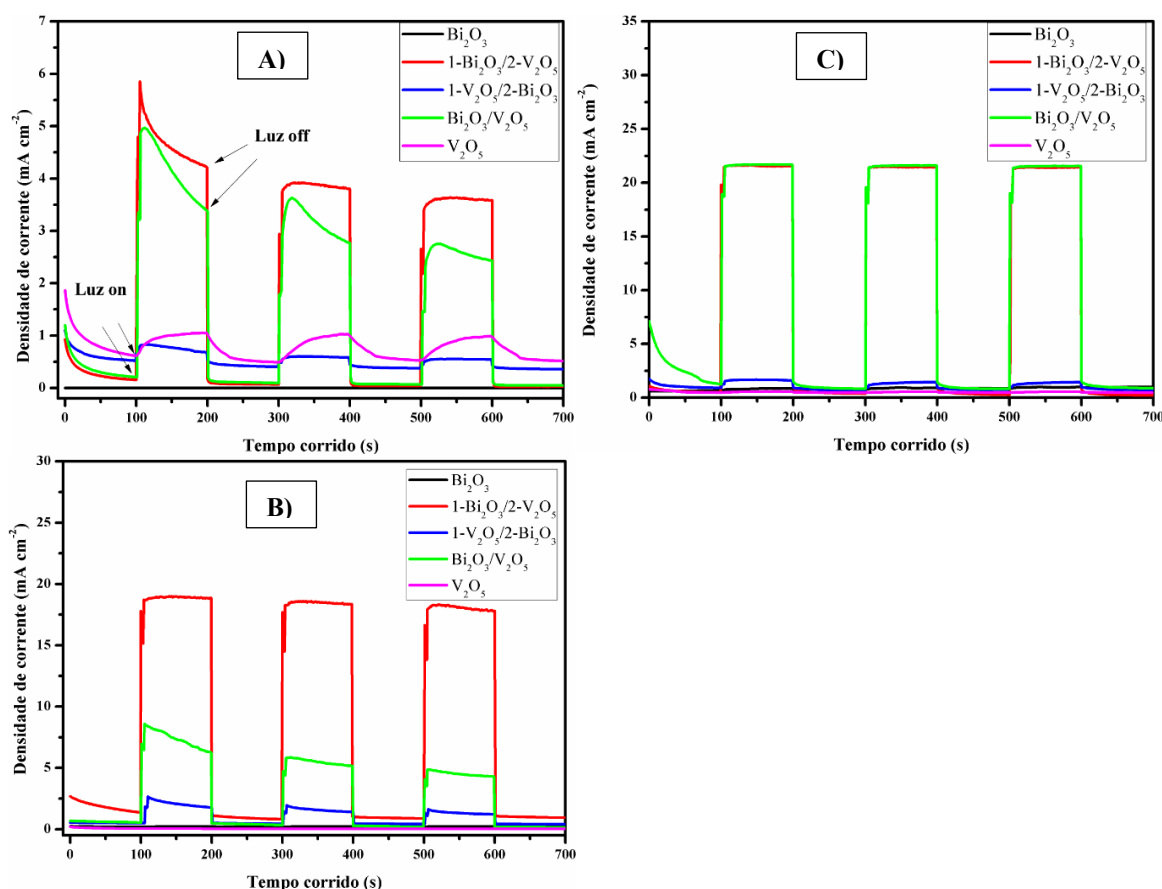
Com a cronoamperometria pode-se avaliar a fotoatividade dos filmes produzidos no sistema de um compartimento nos seguintes eletrólitos ambos a 1M:  $\text{SO}_4^{2-}$ ;  $\text{HCO}_3^-$ ;  $\text{SO}_3^{2-}$ . A potência da luz incidente foi de aproximadamente 100  $\text{mW cm}^{-2}$ . As Figuras 22 e 23 a seguir mostram as densidades de correntes *vs.* os potenciais para os filmes puros e heterojunções sem luz e com luz *backside*.

**Figura 22 – Cronoamperometria das amostras a 0V (A= 1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ /pH=7,36; B= 1M  $\text{NaHCO}_3$ /pH=8,06; C= 1M  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ /pH=9,56)**



Fonte: O autor, 2021.

**Figura 23 – Cronoamperometria das amostras a 0,6V (A= 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/pH=7,36; B= 1M NaHCO<sub>3</sub>/pH=8,06; C= 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>/pH=9,56)**



Fonte: O autor, 2021.

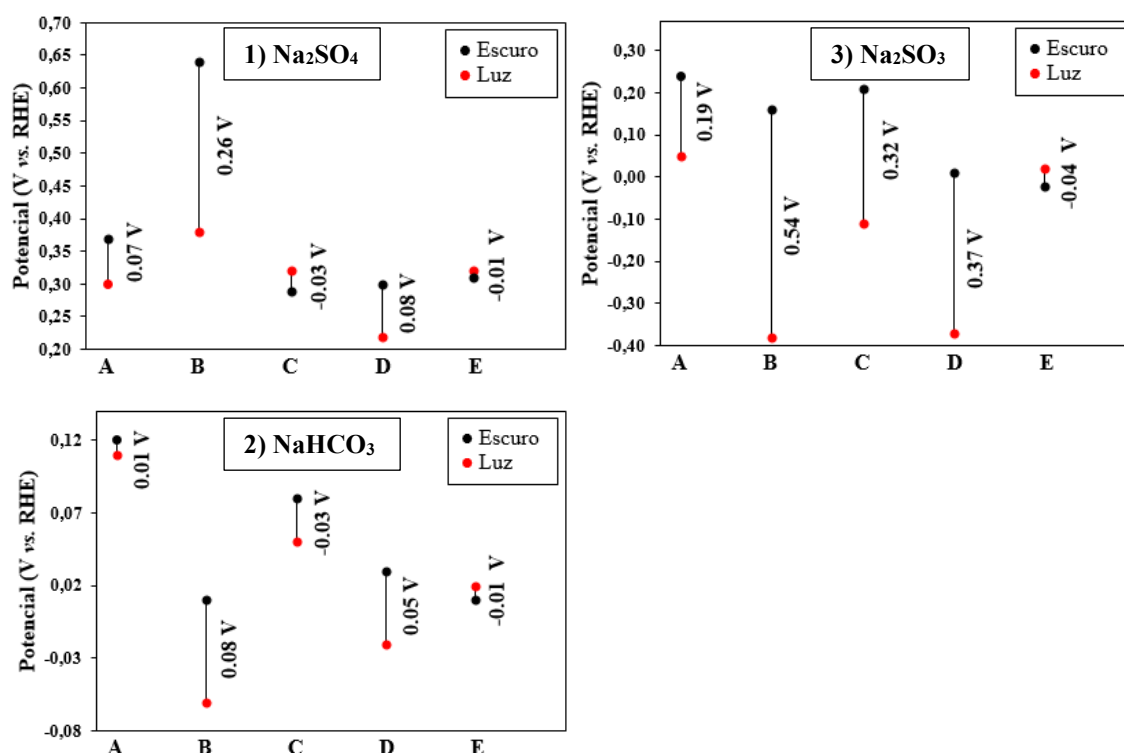
Com base nos resultados obtidos nas Figuras 22 e 23 pode-se comprovar a fotoatividade do material tanto a 0V quanto na aplicação de 0,6V de potencial. Na ausência de luz observa-se valores mais tímidos das densidades de correntes fotogeradas, ao passo que ao incidir a luz nota-se um aumento significativo das densidades de correntes fotogeradas. Destacam-se valores mais expressivos para as amostras que possuem uma camada de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sobreposta ao Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (curvas em vermelho) quanto para as amostras que foram feitas por heterojunção simples (curvas em verde). Ainda comparando as Figuras 22 e 23 notam-se que a densidade de corrente das amostras permanecem praticamente inalteradas, indicando que o semiconductor possui uma baixa recombinação dos pares elétron/buraco – com ressalvas para a amostra da Figura 22A que apresentou um pico (curva em vermelho) e Figuras 23A e 23B que podem-se observar uma pequena queda da densidade de corrente como resultado de uma moderada recombinação dos pares (curva verde). No entanto, de modo geral, nota-se uma viabilidade sustentável associada aos

filmes produzidos, uma vez que produzem densidades de correntes positivas mesmo sem aplicação de potencial externo ao sistema.

#### 4.8 Medidas de Potencial de Circuito Aberto (OCP)

A Figura 24 traz consigo os valores de  $V_{PH}$  no escuro no tempo de 500 segundos e o potencial na presença de luz *backside* no tempo de 1000 segundos para cada amostra. No eletrólito sulfato mostrado na Figura 24-1 a amostra B apresenta maior fotovoltagem com 0,26 V, mostrando que a separação de cargas se deu de forma eficiente para esta heterojunção. Ainda por ela nota-se que as amostras puras A e E apresentam valores inferiores quando comparadas frente às heterojunções em B e D por exemplo.

**Figura 24 – Valores de  $V_{PH}$  para as amostras  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (A);  $1\text{-Bi}_2\text{O}_3/2\text{-V}_2\text{O}_5$  (B);  $1\text{-V}_2\text{O}_5/2\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (C);  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Bi}_2\text{O}_3$  (D);  $\text{V}_2\text{O}_5$  (E)**



Fonte: O autor, 2021.

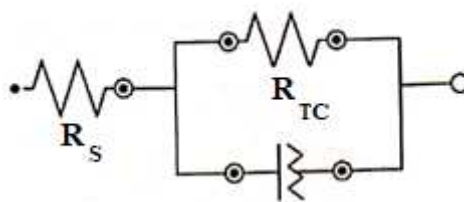
A menor fotovoltagem é observada em E com valor de -0,01 V, podendo acarretar um prejuízo na separação de cargas. Nos eletrólitos bicarbonato (Figura 24-2) e sulfito (Figura 24-3) as amostras B e permanecem com maiores e menores valores de fotovoltagem como observado na Figura 24-1. Comparando ainda os valores de

fotovoltagem no sulfato e sulfito, nota-se aumentos expressivos para todas as amostras exceto em E. A amostra A salta de um valor de 0,07 V para 0,19 V; amostra B de 0,26 V para 0,54 V; amostra C de -0,03 V para 0,32 V e a amostra D de 0,08 V para 0,37 V, ambos valores no sulfato e sulfito nesta ordem. A amostra B e D com esses potenciais de fotovoltagem chegam a produzir uma densidade de corrente no sulfito de 21,42 e 22,03 mA cm<sup>-2</sup> a 1,23 V *vs.* RHE como mostra o voltamograma da Figura 19B. Vale ressaltar que os valores de fotovoltagem observados nas amostras nos três eletrólitos não limitam os valores para a densidade de corrente produzidas, uma vez que a amostra D no sulfito mesmo com menor valor para a fotovoltagem produziu maior densidade de corrente quando comparado com B e, com isso, pode-se concluir que o transporte de cargas é uma propriedade fundamental para melhor desempenho do semicondutor.

#### 4.9 Impedância Potenciostática

As análises de impedância potenciostática tem como objetivo caracterizar os filmes frente às suas propriedades elétricas, na qual obtém-se características importantes como a capacidade de transferência de cargas do material. Dessa forma, um sistema eletroquímico pode ser representado por um circuito equivalente como mostra a Figura 25. Nela,  $R_s$  é a resistência do meio,  $Q$  é o elemento de fase constante na interface eletrodo/eletrólito e  $R_{TC}$  é a resistência à transferência de cargas através da interface do eletrodo/eletrólito (CHEN *et al.*, 2013).

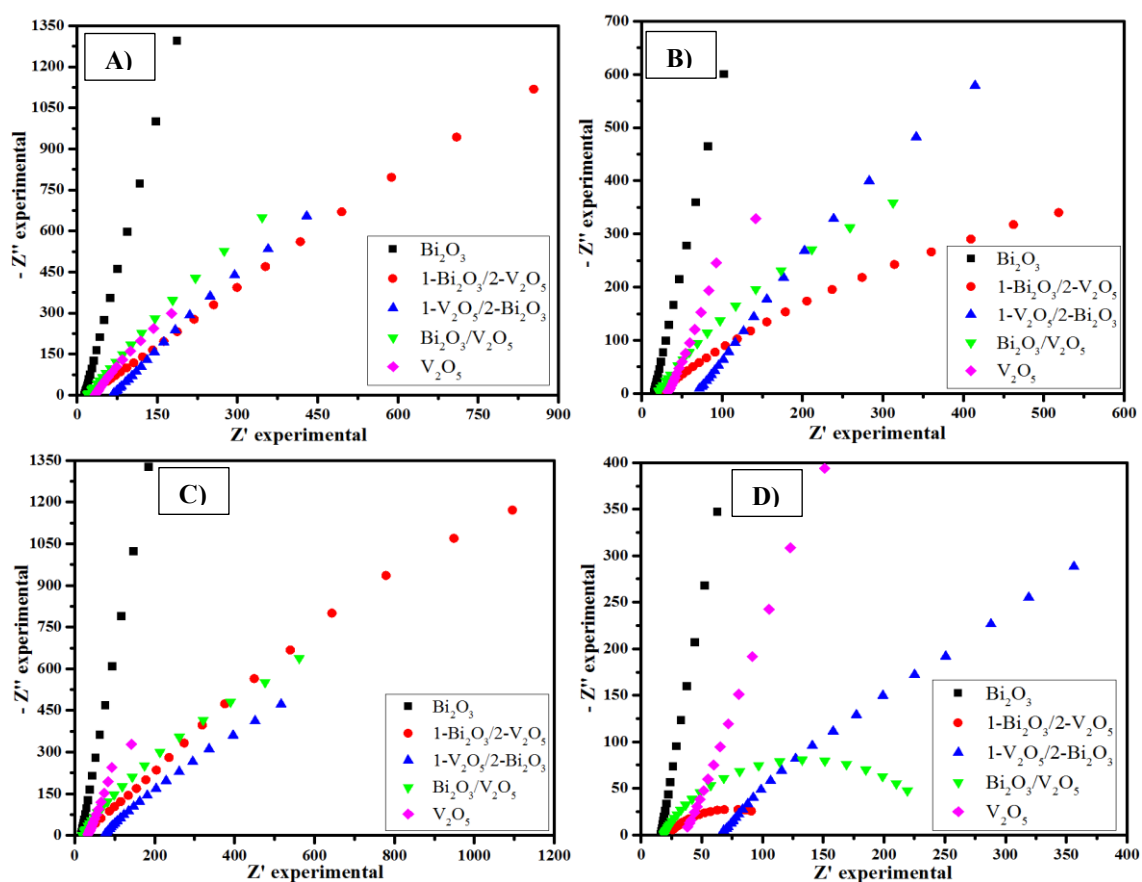
**Figura 25 – Diagrama representativo de um circuito equivalente para um sistema fotoeletroquímico**



Fonte: O autor, 2021.

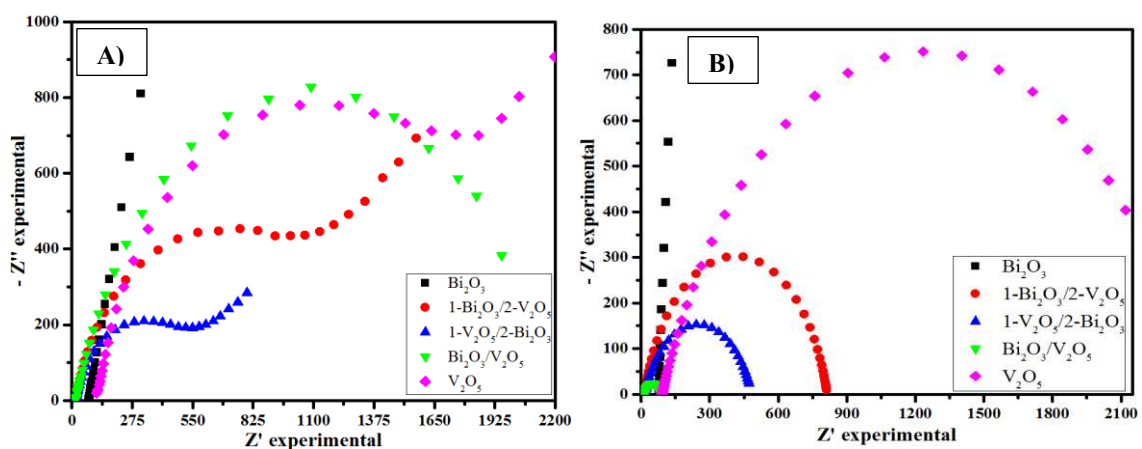
As Figuras 26 e 27 a seguir tem-se representado os diagramas de *Nyquist* para os filmes produzidos na ausência (*dark*) e presença de luz (*backside*).

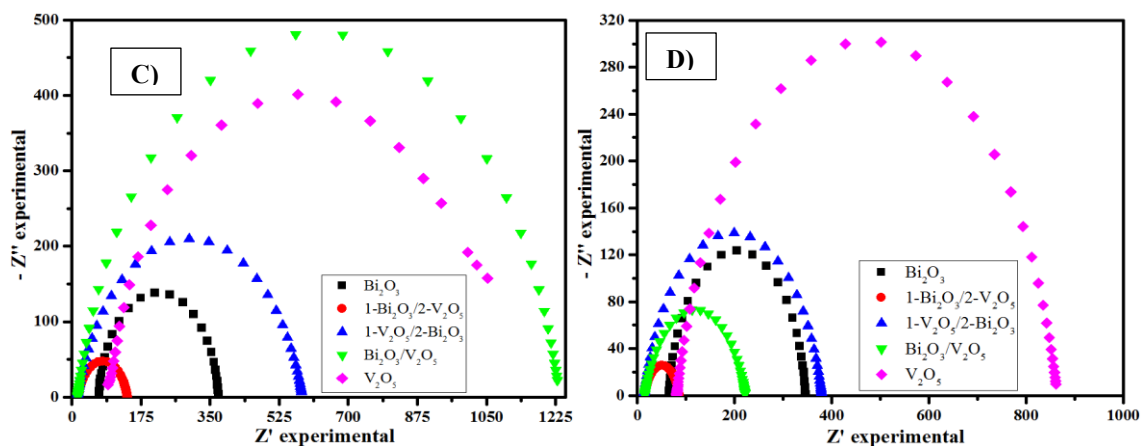
**Figura 26 – Diagrama de *Nyquist* das amostras, ausência de luz (A=0V e C=0,6V) e na presença de luz *backside* (B=0 V e D=0,6 V) em solução 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/pH=7,36**



Fonte: O autor, 2021.

**Figura 27 – Diagrama de *Nyquist* das amostras, ausência de luz (A=0V e C=0,6V) e na presença de luz *backside* (B=0 V e D=0,6 V) em solução 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>/pH=9,56**





Fonte: O autor, 2021.

Nas Figuras 26 e 27 tem-se representados os diagramas de *Nyquist* para cada amostra tanto no sulfato quanto sulfito, mostrando a resistência associada à transferência de elétrons ( $R_{TC}$ ) na interface eletrólito/semicondutor. Por meio do diâmetro do semicírculo formado é possível quantificar a resistência associada. Conforme a Tabela 5 nota-se que tanto para os materiais puros ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) quanto para as heterojunções formadas ( $1\text{-Bi}_2\text{O}_3/2\text{-V}_2\text{O}_5$ ;  $1\text{-V}_2\text{O}_5/2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ ) os sistemas na presença de luz *backside* quando comparados na ausência de luz (*dark*) apresentam menores resistências à transferência de cargas, ou seja, a redução da resistência interna favorece a migração dos elétrons para o interior e dos buracos para a superfície.

**Tabela 5 - Impedância Potenciostática das amostras em diferentes eletrólitos na ausência e presença de luz *backside***

		$R_{TC}^*$ (K $\Omega$ ) a 0 V		$R_{TC}^*$ (K $\Omega$ ) a 0,6 V	
		<i>Dark</i>	<i>Backside</i>	<i>Dark</i>	<i>Backside</i>
ELETRÓLITO	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	495,380	428,330	354,090
		$1\text{-Bi}_2\text{O}_3/2\text{-V}_2\text{O}_5$	7,718	1,730	1,460
		$1\text{-V}_2\text{O}_5/2\text{-Bi}_2\text{O}_3$	20,572	4,565	3,133
		$\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$	9,452	1,660	1,513
		$\text{V}_2\text{O}_5$	2,622	1,355	1,452
	$\text{SO}_3^{2-}$	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	68,430	27,500	0,303
		$1\text{-Bi}_2\text{O}_3/2\text{-V}_2\text{O}_5$	1,908	0,799	0,125
		$1\text{-V}_2\text{O}_5/2\text{-Bi}_2\text{O}_3$	0,924	0,469	0,570
		$\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$	2,103	0,071	1,220
		$\text{V}_2\text{O}_5$	2,559	2,310	1,005

\* $R_{TC}$  é a resistência à transferência de cargas

Fonte: O autor, 2021.

O mesmo pode-se dizer para todas as amostras medidas tanto a 0V quanto a 0,6V. Nota-se que ao aplicar um potencial externo de 0,6 V todas as amostras apresentam valores menores para a resistência. Ainda na Tabela 5, no sulfato,  $R_{TC}$  a 0V em presença de luz *backside* para o  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  puro por exemplo é de 428,330  $\text{K}\Omega$  e para a heterojunção 1- $\text{Bi}_2\text{O}_3$ /2- $\text{V}_2\text{O}_5$  esse valor reduz significativamente para 1,730  $\text{K}\Omega$ . No sulfato,  $R_{TC}$  a 0V em presença de luz *backside* para a heterojunção 1- $\text{Bi}_2\text{O}_3$ /2- $\text{V}_2\text{O}_5$  é de 0,799  $\text{K}\Omega$  com densidade de fotocorrente igual a 17,90  $\text{mA cm}^{-2}$  (amostra essa que se destacou como mais fotoativa dentre as heterojunções realizadas), além de apresentar nesse mesmo eletrólito na presença de luz *backside* e 0,6 V o menor  $R_{TC}$  global de 0,070  $\text{K}\Omega$ . Dessa forma, conclui-se que as heterojunções funcionaram de forma eficiente, uma vez que promoveu redução das resistências associadas ao transporte de cargas em comparação com as amostras puras (contornou a baixa transferência de carga), produzindo semicondutores mais fotoativos, ou seja, os eletrólitos potencializaram a movimentação de cargas que impactaram de forma significativa a redução das resistências internas.

#### 4.9.1 Mott-Schottky

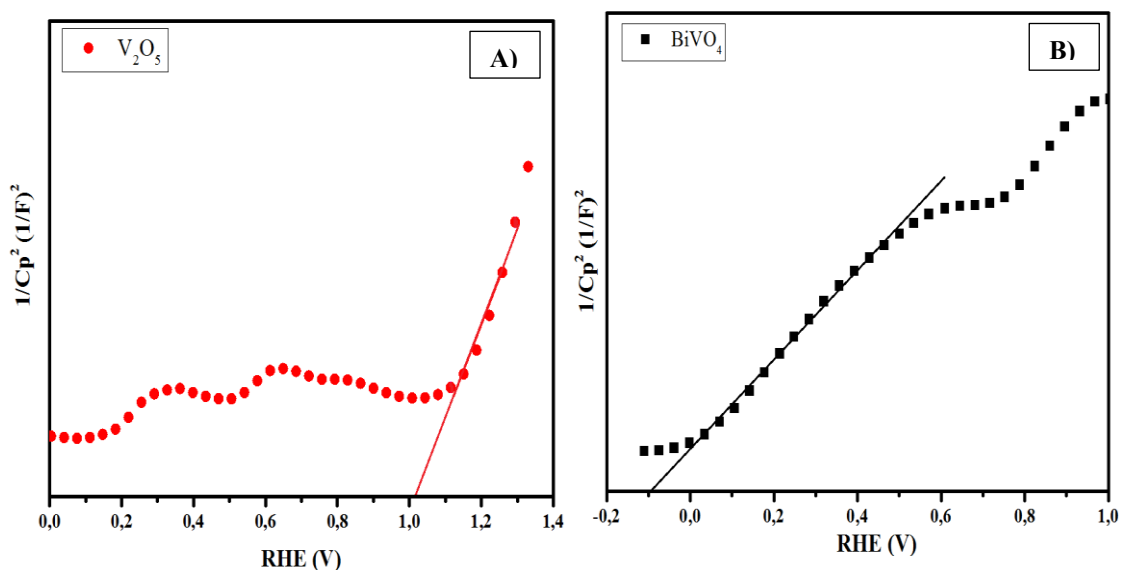
Os testes de *Mott-Schottky* permitem avaliar mais a fundo as características que podem justificar o aumento da fotovoltagem frente a heterojunção. O gráfico da Figura 28 mostra os valores de capacitância obtida na frequência de 1Hz (Figura 28A) e 100 Hz (Figura 28B). Para obtenção do gráfico de potencial aplicado (RHE) *versus*  $1/C_{SC}^2$ , fez-se uso da Equação 12 que relaciona a medida da capacitância da camada carregada do fotoeletrodo em função do potencial aplicado (SHI *et al.*, 2015).

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 A^2 e N_D} \left( E_A - E_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad (12)$$

Onde: ( $C_{SC}^2$ ) é a medida da capacitância da camada carregada do fotoeletrodo; ( $\epsilon$ ) é a permissividade do vácuo; ( $\epsilon_0$ ) é a constante dielétrica do material; ( $A$ ) é a área do eletrodo; ( $e$ ) a carga eletrônica; ( $N_D$ ) é a densidade de carga livre; ( $E$ ) o potencial aplicado; ( $E_{FB}$ ) o potencial de *flat band* do material; ( $k$ ) a Constante de Boltzmann e ( $T$ ) a temperatura absoluta.



**Figura 28 – *Mott-Schottky* para as amostras puras com arranjo de um compartimento na ausência de luz em solução 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/pH=7,36**



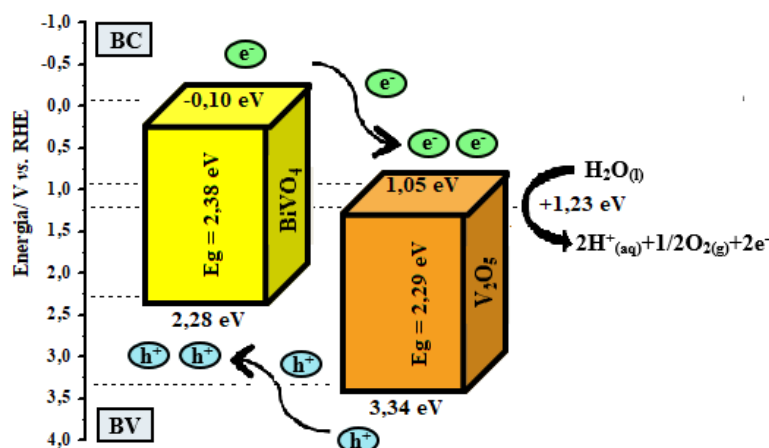
Fonte: O autor, 2021.

Conforme pode-se observar na Figura 28A e 28B as curvas das amostras analisadas apresentam inclinações positivas para o  $V_2O_5$  e  $BiVO_4$ . A escolha pela realização do teste no  $BiVO_4$  foi por ter sido a fase formada pelo DRX com maior representatividade na literatura como semiconductor bastante fotoativo. As inclinações positivas caracterizam os semicondutores como sendo do tipo-n (com regiões carregadas positivamente) o que permitem serem utilizados como fotoanodos que promovem reações de oxidação. O gráfico ainda permite obter informações sobre as posições das bandas de energia por meio da interpolação dos dados e, obter no eixo x, a energia de *flatband* ( $E_{FB}$ ), isto é, a banda de condução do semiconductor que neste caso é de -0,10 eV e 1,05 eV para o  $BiVO_4$  e  $V_2O_5$ , respectivamente.

Diante dos valores de *band gap* obtidos pela reflectância difusa e dos valores obtidos para a banda de condução (BC) pelo modelo de *Mott-Schottky* é possível obter os respectivos resultados da banda de valência (BV) – como mostra a Equação 13, e juntos, construir o diagrama de energia como mostra a Figura 28.

$$BC = BV + \textit{band gap} \quad (13)$$

**Figura 29 – Diagrama de energia para os semicondutores**



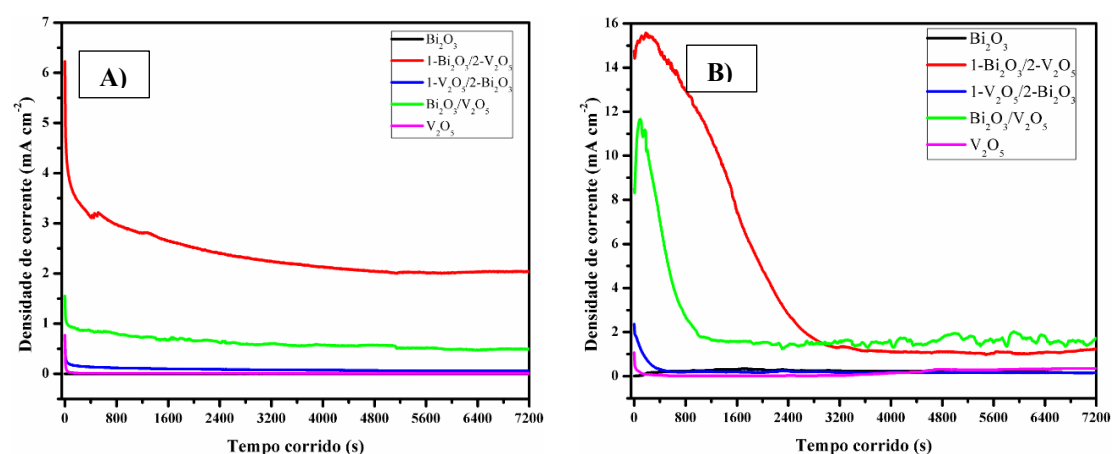
Fonte: O autor, 2021.

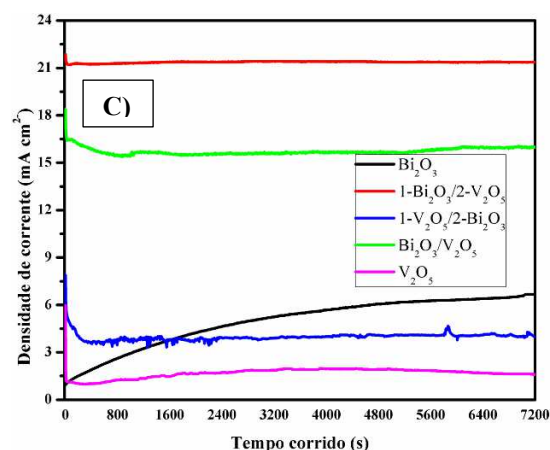
Como pode-se observar na Figura 29, é possível ver no diagrama a posição das bandas de energia dos semicondutores estudados e, como mostra a Equação 13, a banda de valência obtida para o  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$  puros foram de 2,28 e 3,34 eV, respectivamente. Os elétrons foto gerados migram da banda de condução do  $\text{BiVO}_4$  para a banda de condução do  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Já os buracos são transportados da banda de valência do  $\text{V}_2\text{O}_5$  para a banda de valência do  $\text{BiVO}_4$ .

#### 4.10 Teste de Estabilidade

Foi realizado o teste de cronoamperometria no período de 7200 segundos a fim de avaliar a estabilidade do sistema como mostra a Figura 30.

**Figura 30 – Gráfico de estabilidade, técnica cronoamperométrica dos fotoanodos (A= 1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ /pH=7,36; B= 1M  $\text{NaHCO}_3$ /pH=8,06; C= 1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ /pH=9,56)**





Fonte: O autor, 2021.

Pela Figura 30 nota-se que de forma geral as estabilidades das amostras aumentam conforme a sequência B, A, C, ou seja, no eletrólito bicarbonato na primeira hora ocorre uma queda mais acentuada na densidade de corrente. No sulfato a estabilidade é maior porque é mais fácil de oxidar o sulfato do que a água. Além disso, durante a realização do teste pode-se observar que os efeitos relacionados à corrosão das placas se deram de forma bastante significativa, o material se desprendia da placa para o meio, havendo necessidade de pesquisas nesse sentido com intuito de amenizar esses efeitos corrosivos.

Ainda comparando as amostras nos três eletrólitos avaliados, observa-se que as amostras 1-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/2-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (curva em vermelho) e Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (curva em rosa) são àquelas que apresentaram as melhores estabilidades. A amostra 1-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/2-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> estabiliza com densidade de corrente de 2,0 mA cm<sup>-2</sup> no sulfato e com 21,4 mA cm<sup>-2</sup> no sulfato; enquanto a amostra Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> estabiliza com densidade de corrente de 0,5 mA cm<sup>-2</sup> no sulfato e com 16,0 mA cm<sup>-2</sup> no sulfato, ambas no intervalo analisado de 7200 segundos.

A única amostra que apresentou um comportamento distinto das outras foi Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pura que, em presença do sulfato deu início ao teste com densidade de corrente de 1,0 mA cm<sup>-2</sup> e estabilizou em 6,7 mA cm<sup>-2</sup>, o que permite concluir que o material puro apresenta forte potencial para ser usado como semicondutor e frente às heterojunções que foram feitas observa-se um aumento bastante significativo na densidade de corrente.



## 5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Com os resultados obtidos nesse trabalho que parte de uma síntese nova ainda não reportado na literatura para o  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , bem como sua heterojunção com o  $\text{V}_2\text{O}_5$ , nota-se que a proposta inicial que prevê o desenvolvimento de novos semicondutores foi atendida. Além disso houve formação de um novo compósito já consolidado na literatura e aqui sintetizado indiretamente, o  $\text{BiVO}_4$ . A nova proposta culminou na fabricação de um semiconductor com propriedades intrínsecas e excelentes sobretudo na utilização em células fotoeletroquímicas para oxidação da molécula de água.

O novo semiconductor (amostra 1- $\text{Bi}_2\text{O}_3$ /2- $\text{V}_2\text{O}_5$ ) quando utilizado como fotoanodo para clivagem da água, produziu na ausência de luz densidades de correntes de 0,74; 2,10 e 0,81  $\text{mA cm}^{-2}$  em 1,23 V vs. RHE no sulfato, carbonato e sulfito, respectivamente e sob iluminação, aumentou significativamente seus valores para 6,81; 19,00 e 21,42  $\text{mA cm}^{-2}$  em 1,23 V vs. RHE. Tais valores expressam aumento na eficiência fotoeletroquímica de 9,2; 9,05 e 26,4; respectivamente.

Os padrões DRX e espectros Raman mostraram a formação das fases monoclinicas para o  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $\text{BiVO}_4$  e ortorrômbica para o  $\text{V}_2\text{O}_5$ . As imagens MEV comprovadas pelo EDS mostraram que as heterojunções foram sintetizadas com sucesso. Pela técnica de reflectância difusa por espectroscopia UV-vis. obteve-se *band gap* de 2,38 e 2,29 eV para o  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$ , nesta ordem. O compósito  $\text{BiVO}_4$  obtido por heterojunção apresentou máximo de 0,89% de HC-STH a 0,37 V vs. RHE. O 1- $\text{Bi}_2\text{O}_3$ /2- $\text{V}_2\text{O}_5$  apontou pelo teste de estabilidade em 7200s que a amostra se estabiliza com densidade de corrente de 2,0 e 21,4  $\text{mA cm}^{-2}$  no sulfato e sulfito, nesta ordem.

Dessa forma, conclui-se que as heterojunções funcionaram de forma eficiente, já que houve conversão de luz em corrente que por sua vez promoveram produção de  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2$ . Estes resultados somados, mostram que o material é uma alternativa na área da fotoeletroquímica para serem utilizados na clivagem da água e produção de energia limpa, uma vez que promoveram otimização em algumas propriedades eletroquímicas como por exemplo a diminuição das resistências associadas ao transporte de cargas, resultando em semicondutores mais fotoativos, como por exemplo pela formação do  $\text{BiVO}_4$  sintetizado sobre FTO a 500 °C.

De acordo com a Figura 20A conclui-se que o  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  puro não apresenta atividade fotoeletroquímica eficiente frente a ativação da luz, já que praticamente não se

observa alteração nas densidades de fotocorrentes obtidas, ao passo que pela Figura 20B o  $\text{BiVO}_4$  salta de 0 para  $0,6 \text{ mA cm}^{-2}$  a  $1,23 \text{ V vs. RHE}$  na presença de luz *backside*, justificando nas heterojunções produzidas as densidades de fotocorrentes significativas.

Perspectivas futuras deste trabalho incluem buscas por novas modificações elétricas dos semicondutores frente dopagens e heterojunções para produção de fotoanodos ainda mais eficientes; medição do pH durante a realização do teste de estabilidade a fim de que explique o decaimento das densidades de correntes por efeito corrosivo, além da síntese de fotocátodos, que somados permitirão melhoria no desempenho final da célula fotoeletroquímica.

## REFERÊNCIAS

ABD-ALGHAFOR *et al.* Hydrothermal Synthesis and Structural Properties of  $V_2O_5$  Nanoflowers at Low Temperatures. *Journal of Physics: Conf.*, n. 1083, 2018.

ALTOMARE, M. *et al.* Ta-Doped  $TiO_2$  Nanotubes for Enhanced Solar-Light Photoelectrochemical Water Splitting. *Chem. Eur. J.*, v. 19, p. 5841-5844, 2013.

BADDOUR-HADJEAN *et al.* Lattice Dynamics of  $\beta$ - $V_2O_5$ : Raman Spectroscopic Insight into the Atomistic Structure of a High-Pressure Vanadium Pentoxide Polymorph. *American Chemical Society, Inorg. Chem.*, v. 51, p. 3194-3201, 2012.

BALANDEH, M. *et al.* Quasi-1D hyperbranched  $WO_3$  nanostructures for low-voltage photoelectrochemical water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 3, p. 6110-6117, 2015.

BERA, K. K. *et al.* Phase control synthesis of  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\alpha/\beta$   $Bi_2O_3$  hetero-junction with enhanced and synergistic photocatalytic activity on degradation of toxic dye, Rhodamine-B under natural sunlight. *Journal of Hazardous Materials. Elsevier B.V.*; v. 352, p. 182-191, 2018.

BERGAMINI, G.; SILVI, S. *Applied photochemistry: When light meets molecules. Serena (ed.). Bologna: Springer*, p. 532, 2016.

BRACK, P. *et al.* Aerosol-Assisted CVD of Bismuth Vanadate Thin Films and Their Photoelectrochemical Properties. *Chemical Vapor Deposition*, v. 21, n. 1-2-3, p. 41-45, 2015.

CAI, Y. *et al.* Synthesis of  $BiOCl$  nanosheets with oxygen vacancies for the improved photocatalytic properties. *Applied Surface Science. Elsevier B.V.*; v. 439, p. 697-704, 2018.

CALLISTER J., W. D. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*, 5ª ed., Rio de Janeiro: LTC, 2002.

CHEN, Z.; DINH, H. N.; MILLER, E. Photoelectrochemical water splitting: standards, experimental methods, and protocols. In: *Chen. Z. et al. Springer Briefs in Energy-Verlag, New York*, v. 25, n. 1, p. 2191-5520, 2013.

CHEN, H.; NANAYAKKARA, C. E.; GRASSIAN, V. H. *Titanium dioxide photocatalysis in atmospheric chemistry*. *Chem Rev.*; v. 11, n. 112, p. 5919-5948, 2012.

CHEN, S. A.; THIND, S. S.; CHEN, A. C. *Nanostructures materials for water splitting – state of the art future needs: A mini-review*. *Electrochemistry Communications*, v. 63, p. 10-17, 2016.

CHEN, F. *et al.* *Photocatalytic study of BiOCl for degradation of organic pollutants under UV irradiation*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Elsevier B.V.*; v. 215, p. 76-80, 2010.

CHEN, H. M. *et al.* *Nano-architecture and material designs for water splitting photoelectrodes*. *Chemical Society Reviews*, v. 41, n. 17, p. 5654-5671, 2012.

COLE, B. *et al.* *Evaluation of nitrogen doping of tungsten oxide for photoelectrochemical water splitting*. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, n. 13, p. 5213-5220, 2008.

CUI, D. *et al.* *Photocatalytic Reduction on Bismuth-Based p-Block Semiconductors*. *ACS Sustainable Chem. Eng.*; v. 6, n. 12, p. 15936-15953, 2018.

DUTTA, S. *A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource*. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 20, n. 4, p. 1148-1156, 2014.

DI, J. *et al.* *Bismuth oxyhalide layered materials for energy and environmental applications*. *Nano Energy, Elsevier B.V.*; v. 41, p. 172-192, 2017.

EIA. *U.S. Energy Information Administration, International Energy Statistics*, 2020. Disponível em: <https://www.eia.gov/outlooks/aeo/data/browser/#release=IEO2013&subject=0IEO2013&table=1-IEO2013&region=0-0&cases=Reference-d041117>>. Acesso em: 22/11/2020.

EPE. *Anuário Estatístico de Energia Elétrica*, 2020 (ano base 2019). Disponível em: <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-160/topico-168/Anu%C3%A1rio%20Estat%C3%ADstico%20de%20Energia%20El%C3%A9trica%202020.pdf>>. Acesso em: 22/11/2020.



FANG, W. Q. *et al.* Fluorine-Doped Porous Single-Crystal Rutile TiO<sub>2</sub> Nanorods for Enhancing Photoelectrochemical Water Splitting. *Chem. Eur. J.*, v. 20, p. 11439-11444, 2014.

FUJIWARA *et al.* Hydrogen peroxide-photofuel cell using TiO<sub>2</sub> photoanode. *Electrochemistry Communications*, v. 84, p. 71-74, 2017.

FUKUZUMI, S.; YAMADA, Y. Hydrogen Peroxide used as a Solar Fuel in One-Compartment Fuel Cells. *ChemElectroChem*, v. 3, p. 1978-1989, 2016.

GAHLEITNER, G. Hydrogen from renewable electricity: An international review of power-to-gas pilot plants for stationary applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, n2 5, p. 2039-2061, 2013.

GRUBAC, Z.; KATIC, J.; HUKOVIC, M. M. Energy-band structure as basis for semiconductor n-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/n-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photocatalyst design. *Journal of The Electrochemical Society*, 166 (10) H433-HH437, 2019.

HAJRA, P.; SHYAMAL, S.; MANDAL, H.; FAGERIA, P.; PANDE, S.; BHATTACHARYA, C. Photocatalytic activity of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocrystalline Semiconductor developed via Chemical-bath Synthesis. *Electrochimica Acta*, v. 123, p. 494-500, 2014.

HAN, S. *et al.* Magnetic Activated-ATP@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocomposite as an Efficient Fenton-Like Heterogeneous Catalyst for Degradation of Ethidium Bromide. *Scientific Reports, Springer US*; v. 7, n. 6070, 2017.

HAN, N. *et al.* Ultrathin bismuth nanosheets from in situ topotactic transformation for selective electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction to formate. *Nature Communications, Springer US*; v. 9, n. 1320, p. 1-8, 2018.

HAO, Z. *et al.* Enhanced photoelectrochemical performance of 2D core-shell WO<sub>3</sub>/CuWO<sub>4</sub> uniform heterojunction via in situ synthesis and modification of Co-Pi co-catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 45, p. 16550-16559, 2020.

HE, H. *et al.* Synthesis of BiVO<sub>4</sub> nanoflake array films for photoelectrochemical water oxidation. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 2, n. 24, p. 9371-9379, 2014.

HISATOMI, T.; KUBOTA, J.; DOMEN, K. *Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. Chemical Society Reviews*, v. 43, n. 22, p. 7520-7535, 2014.

HODGES, B. C.; CATES, E. L.; KIM, J. H. *Challenges and prospects of advanced oxidation water treatment processes using catalytic nanomaterials. Nature Nanotechnology, Springer US*; v. 13, p. 642-650, 2018.

HONNERY, D.; MORIARTY, P. *Estimating global hydrogen production from wind. International Journal of Hydrogen Energy: Elsevier*, v. 34, n. 2, p. 727-736, 2009.

HUANG, H. *et al. Rational design on 3D hierarchical bismuth oxyiodides via in situ self-template phase transformation and phase-junction construction for optimizing photocatalysis against diverse contaminants. Applied Catalysis B: Environmental*, v. 203, p. 879-888, 2017.

IEA. *International Energy Agency. World Energy Balances: Overview, 2020. Statistics report.* Disponível em: <[https://iea.blob.core.windows.net/assets/23f096ab-5872-4eb0-91c4-418625c2c9d7/World\\_Energy\\_Balances\\_Overview\\_2020\\_edition.pdf](https://iea.blob.core.windows.net/assets/23f096ab-5872-4eb0-91c4-418625c2c9d7/World_Energy_Balances_Overview_2020_edition.pdf)>. Acesso em: 30/06/2021.

JAGGI, N.; VIJ, D. R. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Handbook of Applied Solid State Spectroscopy*, p. 411-450, 2006.

JALALAH *et al. Comparative study on photocatalytic performances of crystalline  $\alpha$ - and  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles under visible light. Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 30, p. 183-189, 2015.

JEON, D. *et al. WO<sub>3</sub>/Conducting Polymer Heterojunction Photoanodes for Efficient and Stable Photoelectrochemical Water Splitting. ACS Appl. Mater. Interfaces.*, v. 10, p. 8036-8044, 2018.

KALAMARAS, C. M.; EFSTATHIOU, A. M. *Hydrogen Production Technologies: Current State and Future Developments. Hindawi Publishing Corporation / Conference Papers in Energy*, 2013.

KIM *et al. Single-crystalline, wormlike hematite photoanodes for efficient solar water splitting. Scientific Reports*, v. 3, p. 2681, 2013.

KIM, T. W.; CHOI, K. S. *Nanoporous BiVO<sub>4</sub> photoanodes with dual-layer oxygen evolution catalysts for solar water splitting*. *Science*, v. 343, n. 6174, p. 990-994, 2014.

KIM, T.W. *et al.* *Simultaneous enhancements in photon absorption and charge transport of bismuth vanadate photoanodes for solar water splitting*. *Nature Communications*, v. 6, p. 8769-9769, 2015.

KÖRNER, A. C.; BENNETT, T. S.; GAGNÉ, J. Agência Internacional de Energia (IEA), Paris, França, 2015.

KUMBHAR, V. S. *et al.* *Interfacial growth of the optimal BiVO<sub>4</sub> nanoparticles onto self-assembled WO<sub>3</sub> nanoplates for efficient photoelectrochemical water splitting*. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 557, p. 478-487, 2019.

LI, J.; WU, N. *Semiconductor-Based Photocatalysts and Photoelectrochemical Cells for Solar Fuel Generation: A Review*. *Catalysis Science and Technology*, v. 5, p. 1360-1384, 2015.

LI, J. *et al.* *Solar water splitting and nitrogen fixation with layered bismuth oxyhalides*. *Acc. Chem. Res.*; v. 1, n. 50, p. 112-121, 2017.

LIU *et al.* *Controllable synthesis of  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with high photocatalytic activity by  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\rightarrow$   $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\rightarrow$   $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transformation in a facile precipitation method*. *Journal of Alloys and Compounds*, n. 689, p. 787-799, 2016.

LIANG, Y. *et al.* *Highly Improved Quantum Efficiencies for Thin Film BiVO<sub>4</sub> Photoanodes*. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, n. 35, p. 17594-17598, 2011.

LIANG, Y. C.; CHOU, Y. H. *Improved photoelectrode performance of chemical solution-derived Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystals via manipulation of Crystal characterization*. *RSC Adv.*, v. 10, n. 45042, 2020.

LIANOS, P. *Production of electricity and hydrogen by photocatalytic degradation of organic wastes in a photoelectrochemical cell. The concept of the Photofuelcell: A review of a re-emerging research field*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 185, n. 2-3, p. 575-590, 2011.

LIANOS, P. *Review of recent trends in photoelectrocatalytic conversion of solar energy to electricity and hydrogen. Applied Catalysis B: Environmental*, v. 210, p. 235-254, 2017.

LOPES, *et al.* *Growth of BiVO<sub>4</sub> Nanoparticles on a Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Surface: Effect of Heterojunction Formation on Visible Irradiation-Driven Catalytic Performance. J. Phys. Chem. C*, v. 121, p. 13747-13756, 2017.

MA, C. *et al.*, *ZnO photoelectrode simultaneously modified with Cu<sub>2</sub>O and Co-Pi based on broader light absorption and efficiently photogenerated carrier separation. Inorganic Chemistry Frontiers*. 2018.

NI, M. *et al.* *Potential of renewable hydrogen production for energy supply in Hong Kong. International Journal of Hydrogen Energy*, v. 31, n. 10, p. 1401-1412, 2006.

MA, M. *et al.* *Double-Deck Inverse Opal Photoanodes: Efficient Light Absorption and Charge Separation in Heterojunction. Chemistry of Materials*, v. 26, n. 19, p. 5592-5597, 2014.

MONIZ, S. J. A.; ZHU, J.; TANG, J. *1D Co-Pi Modified BiVO<sub>4</sub>/ZnO Junction Cascade for Efficient Photoelectrochemical Water Cleavage. Advanced Energy Materials*, v. 4, p. 1301590-1301598, 2014.

MORALES, A. E.; MORA, E. S.; PAL, U. *Use of Diffuse Reflectance Spectroscopy for Optical Characterization of Un-supported Nanostructures. Revista Mexicana de Física*, S (53), v. 5, p. 18-22, 2007.

NOGUEIRA, I. C.; CAVALCANTE, L. S.; PEREIRA, P. F. S.; JESUS, M. M.; RIVAS MERCURY, J. M.; BATISTA, N. C.; SIU LI, M.; LONGO, E. *Rietveld refinement, morphology and optical properties of (Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)MoO<sub>4</sub> crystals. Applied Crystallography*, v. 46, p. 1434-1446, 2013.

OLIVEIRA, A. T. *et al.* *High water oxidation performance of W-doped BiVO<sub>4</sub> photoanodes coupled to V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> rods as a photoabsorber and hole carrier. Solar RRL*, v.1, p. 1800089, 2018.

OSTERLOH, F. E. *Inorganic nanostructures for photoelectrochemical and photocatalytic water splitting. Chemical Society Reviews*, v. 42, n. 6, p. 2294-2320, 2013.

PAOLA, D. A. *et al.* A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. *Journal of Hazardous Materials. Elsevier B.V.*; v. 211-212, p. 3-29, 2012.

PILLI, S. K. *et al.* Efficient photoelectrochemical water oxidation over cobalt-phosphate (CoPi) catalyst modified BiVO<sub>4</sub>/1D-WO<sub>3</sub> heterojunction electrodes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 15, n. 35, p. 14723-14728, 2013.

PINAUD *et al.* Technical and economic feasibility of centralized facilities for solar hydrogen production via photocatalysis and photoelectrochemistry. *Energy Environ. Sci.*, v. 6, p. 1983-2002, 2013.

PRASANNA, L. V.; RAJAGOPALAN, V. A New Synergetic Nanocomposite for Dye Degradation in Dark and Light. *Scientific Reports, Springer US*; v. 6, n. 38606, 2016.

REIMER, L. *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis. 1 st ed.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg. New York, Tokyo, 1984.

RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica*, v. 22, p. 151-152, 1967.

SALAZAR-PÉREZ *et al.* Structural evolution of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by thermal oxidation of bismuth nano-particles. *Superficies y Vacío*, v. 18, n. (3), p. 4-8, 2005.

SANTOS, W. S. *et al.* Bismuth vanadate photoelectrodes with high photovoltage as photoanode and photocathode in photoelectrochemical cell for water splitting. *ChemSusChem.*, v. 11, n. 3, p. 589-597, 2018.

SANTOS *et al.* Aplicação da espectroscopia Raman na caracterização de minerais pertencentes a uma geocoleção. *Quim. Nova, São Carlos*, v. 42, p. 489-496, 2019.

SHAN, L.W. *et al.* Solar light driven pure water splitting of B-doped BiVO<sub>4</sub> synthesized via a sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 636, p. 131-137, 2015.

SHI *et al.*, General Characterization Methods for Photoelectrochemical Cells for Solar Water Splitting. *ChemSusChem*, v. 8, p. 3192 – 3203, 2015.

SHI, X. *et al.* Efficient photoelectrochemical hydrogen production from bismuth vanadate-decorated tungsten trioxide helix nanostructures. *Nature Communications*, v. 5, n. 4775, 2014.

SHI, X. *et al.* Unassisted photoelectrochemical water splitting exceeding 7% solar-to-hydrogen conversion efficiency using photon recycling. *Nature Communications*, v. 7, p. 11943-11949, 2016.

SHKLOVER, V.; HAIBACH, T.; RIED, F.; NESPER, R.; NOVAK, P. *Journal of Solid State Chemistry (In.: American Mineralogist Crystal Structure Database)*, n. 123, p. 317-323, 1996.

SHOCKLEY, W.; QUEISSER, H. J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of Applied Physics*, v. 32, p. 510-519, 1961.

SIVULA, K.; LE FORMAL, F.; GRÄTZEL, M. Solar water splitting: Progress using hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) photoelectrodes. *ChemSusChem*, v. 4, n. 4, p. 432-449, 2011.

SLEIGHT, A. W.; CHEN, H-Y.; FERRETTI, A.; COX, D. E. *Materials Research Bulletin (In.: American Mineralogist Crystal Structure Database)*, v. 14, p. 1571-1581, 1979.

SU, J. *et al.* Macroporous  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{BiVO}_4$  Composites: Effect of Heterojunction on the Behavior of Photogenerated Charges. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, p. 8064-8071, 2011.

SUAREZ, C. M.; HERNANDEZ, S.; RUSSO, N.  $\text{BiVO}_4$  as photocatalyst for solar fuels production through water splitting: A short review. *Applied Catalysis A: General*, v. 504, p. 158-170, 2014.

SWETHA, S. M. B.; JANG, H. W. Recent advances in bismuth-based nanomaterials for photoelectrochemical water splitting. *ChemSusChem*, v. 10, p. 3001-3018, 2017.

TAUC, J. *Amorphous and Liquid Semiconductors*. Springer Science & Business Media, 441, 2012.

TORRENT, J.; BARRÓN, V. Diffuse Reflectance Spectroscopy of Iron Oxides. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. 2002.

VALENCIA, G. *et al.* Stabilized  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  nanoparticles from  $(\text{BiO})_4\text{CO}_3(\text{OH})_2$  precursor and their photocatalytic properties under blue light. *Ceram Int. J.*, v. 44, p. 22329-22338, 2018.

WANG, G. *et al.* Chemically modified nanostructures for photoelectrochemical water splitting. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 18, n. 1, p. 35-51, 2014.

WANG, W. *et al.* Enhanced photoelectrochemical water splitting and photocatalytic water oxidation of  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanocube-loaded  $\text{BiVO}_4$  nanocrystal heterostructures. *Electron. Mater. Lett.*, v. 12, p. 753-760, 2016.

WANG, Q. *et al.*  $\text{FeF}_2/\text{BiVO}_4$  heterojunction photoelectrodes and evaluation of its photoelectrochemical performance for water splitting. *Chemical Engineering Journal*, v. 337, p. 506-514, 2018.

WARREN, B. E. *X-Ray Diffraction*. 2nd. ed. Dover Publications, Inc., New York. 1990.

XIE, X. *et al.* In situ growth of graphitic carbon nitride films on transparent conducting substrates via a solvothermal route for photoelectrochemical performance. *RSC Advances*, v. 6, n. 12, p. 9916-9922, 2016.

YAMADA, Y.; YONEDA, M.; FUKUZUMI, S. High and robust performance of  $\text{H}_2\text{O}_2$  fuel cells in the presence of scandium ion. *Energy Environ. Sci.*, v. 8, p. 1698-1701, 2015.

YANG, L.; KRUSE, B. Revised Kubelka-Munk theory. I. Theory and application. *Journal of the Optical Society of America A*, v. 21, n. 10, p. 1933-1941, 2004.

YANG, W. *et al.* Strategies for enhancing the photocurrent, photovoltage, and stability of photoelectrodes for photoelectrochemical water splitting. *Chem. Soc. Rev.*, v. 48, p. 4979-5015, 2019.

YAW, C. S. *et al.* A Type II n-n staggered orthorhombic  $\text{V}_2\text{O}_5$ /monoclinic clinobisvanite  $\text{BiVO}_4$  heterojunction photoanode for photoelectrochemical water oxidation: Fabrication, characterisation and experimental validation. *Chemical Engineering Journal*, n. 364, p. 177-185, 2019.

YU, Q. *et al.* Hematite films decorated with nanostructured ferric oxyhydroxide as photoanodes for efficient and stable photoelectrochemical water splitting. *Advanced Functional Materials*, v. 25, n. 18, p. 2686-2692, 2015.

ZANDI, O.; HAMANN, T. W. The potential versus current state of water splitting with hematite. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 17, n. 35, p. 22485-22503, 2015.

ZHANG, L.; CHEN, D.; JIAO, X. Monoclinic Structured  $\text{BiVO}_4$  Nanosheets: Hydrothermal Preparation, Formation Mechanism, and Coloristic and Photocatalytic Properties. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, p. 2668-2673, 2006.

ZHOU, M. *et al.* Photoelectrodes Based upon Mo:  $\text{BiVO}_4$  Inverse Opals for Photoelectrochemical Water Splitting. *ACS Nano*, v. 8, n. 7, p. 7088-7098, 2014.

ZHU *et al.* Black Titania for Superior Photocatalytic Hydrogen Production and Photoelectrochemical Water Splitting. *ChemCatChem*, v. 7, p. 2614-2619, 2015.